

N° d'ordre : 190

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

MENTION SCIENCES

PAR

PHAM To Phong

Etude de l'oxydation de l'antimoine par diffraction électronique

Soutenue le 2 Mai 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. M. PRETTRE	Président
P. MICHEL	} Examineurs
E. PERNOUX	
S. GOLDSZTAUB.	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

MENTION SCIENCES

PAR

PHAM To Phong

Etude de l'oxydation de l'antimoine par diffraction électronique

Soutenue le 2 Mai 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. M. PRETTRE	Président
P. MICHEL	} Examineurs
E. PERNOUX	
S. GOLDSZTAUB	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

—
1966



MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri,

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLIAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

GAUME
UZAN
LEGAY

Physique expérimentale
Physique S. P. C. N.
Biologie animale

Professeurs sans chaire

MM. FERON
LAFORGUE
CHENEVOY
GINET
ASCH
MICHEL Pierre
Mlle MAITROT
GEVIN
PONASSE
d'INCAN
LEFEBVRE
PERNET
CHERY
BERGEON
Mlle GAUTHERON
DESCOTES
ERBEIA
Mme ERICSON
LEMOIGNE

Mathématiques
Physique
Géologie appliquée
Zoologie
Physique
Minéralogie
Physique
Géologie générale
Mathématiques
Physique C. S. U.
Mathématiques
Mathématiques
Physique
Physique C. S. U.
Chimie biologique
Chimie organique
Physique
Physique générale
Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL
MATHIEU
PICARD Philippe
DEMARCO
MICHEL Georges
LEBRETON
DAVID Jean
TOUSSET
FEUVRAIS
SCHMITT
LAURENT
ROT
BETHOUX
Mlle CALAIS
GUSAKOW
Mlle THOMAS
COLOBERT
AUBIN
BUCHWALTER
BOUZON
COSNIER
Mlle LAMOURE
PORTHAULT
VALLET

Mécanique
Mécanique des Fluides
Mathématiques
Géologie générale
Biochimie
Biologie végétale
Biologie animale
Chimie propédeutique
Physique Electricité
Physique C. P. E. M.
Chimie organique
Mathématiques
Mathématiques T. M. P.
Mathématiques
Physique
Chimie minérale
Physiologie
Analyse numérique
Mathématiques
Mathématiques C. S. U.
Psychophysiologie
Biologie végétale
Chimie C. S. U.
Chimie macromoléculaire

Maître de Conférence adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A mon Maître

Monsieur le Professeur Pierre MICHEL

hommage de ma profonde gratitude



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0039

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma femme

A mes enfants

A ma famille

gage de ma profonde affection

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon et au Centre de Recherches de la Société d'Electrochimie à Pierre-Bénite.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Pierre MICHEL qui m'a initié à la Cristallographie et à la diffraction électronique et auprès de qui j'ai trouvé toujours un accueil bienveillant. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur PRETTRE, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ma thèse. Je suis profondément touché par la présence de Monsieur le Professeur GOLDSZTAUB, Directeur du Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Strasbourg, qui m'a consacré une partie de son temps précieux pour assister à la présentation de ma thèse. Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur PERNOUX d'avoir accepté de faire partie du jury. Je suis profondément reconnaissant à la Direction de la Société et en particulier à Monsieur LICHTENBERGER, Directeur du Centre de Recherches et Monsieur Du BELLAY, Directeur du Service Physique qui m'ont autorisé à poursuivre ces recherches. Il m'est particulièrement agréable de pouvoir exprimer ma très sincère reconnaissance à mon supérieur direct, Monsieur SANLAVILLE, auprès de qui j'ai toujours trouvé un encouragement et une aide non seulement technique mais aussi morale. Mes remerciements s'adressent aussi à Messieurs PETITJEAN et LAMALLE pour les nombreuses discussions utiles et la réalisation du second sujet de thèse. Enfin je ne saurais oublier le concours de Monsieur CHASSAGNE avec son diffracteur à électrons à cathode de Steigerwald ainsi que Monsieur REYNAUD qui m'a aidé à tirer les photos des diagrammes.

°

° °

P L A N

I N T R O D U C T I O N

1^{ère} P A R T I E

- A - DIFFRACTION DES ELECTRONS
- B - APPAREILLAGE
- C - L'ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX OXYDES

2^{ème} P A R T I E

- A - OXYDATION DES COUCHES MINCES D'ANTIMOINE
- B - INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU
- C - OXYDATION DES FACES CLIVEES D'ANTIMOINE
- D - STABILITE DES OXYDES D'ANTIMOINE

3^{ème} P A R T I E

- A - PREPARATION DES ALLIAGES DU SYSTEME Sb-Sn
- B - OXYDATION
- C - RESULTATS

C O N C L U S I O N

B I B L I O G R A P H I E

I N T R O D U C T I O N

Le phénomène d'oxydation des métaux est étudié par plusieurs chercheurs depuis de nombreuses années. Un grand progrès fut réalisé grâce au perfectionnement des méthodes d'étude et à l'introduction de nouvelles techniques telles que la microscopie et la diffraction électronique, susceptibles d'analyser des phénomènes d'une très courte durée ou mettant en jeu des quantités de matière très faibles, montrant la structure et l'orientation de la première couche formée malgré l'épaisseur extrême qui, bien des cas, n'excède pas quelques couches atomiques, la spectroscopie de fluorescence des rayons X qui permet la connaissance de la composition des produits de réaction montrant, dans le cas de l'oxydation des alliages la sélectivité des réactions par comparaison avec la composition de l'alliage initial. Plusieurs théories ont été élaborées pour l'interprétation des mécanismes de l'oxydation des métaux parmi lesquelles les deux plus importantes sont dues d'une part à WAGNER et d'autre part à CABRERA-MOTT. L'étude de WAGNER s'adressait aux réactions qui se produisent aux températures élevées où la diffusion de l'oxygène est plus grande dans le réseau cristallin du produit de la réaction. La théorie de CABRERA-MOTT s'adressait aux réactions qui se produisent dans le domaine de basses températures et qui engendrent des films très minces. Vers 1950, les expériences de BARDOLLE et BENARD, dans l'étude de l'oxydation du fer sous basse pression d'oxygène, montrèrent la possibilité d'édification des couches d'oxydes par le processus de germination et de croissance en des points particuliers de la surface. A la suite de ces travaux, plusieurs chercheurs montrèrent que le processus de germination et de croissance constitue un caractère général dans l'oxydation des métaux non seulement sous basse pression d'oxygène mais aussi lors de l'attaque des alliages aux températures élevées par des atmosphères d'oxygène contenant des traces de vapeur d'eau.

Les oxydes d'antimoine forment avec les oxydes d'étain un catalyseur utilisé en chimie organique. Mon travail a pour but d'étudier, d'une part, les réactions superficielles de l'antimoine dans l'air aux différentes températures, soit sous forme de films minces, soit à l'état massif et d'autre part l'oxydation d'un alliage Etain-Antimoine, qui donnerait un nouvel antimoniate d'étain.

1 ^{ère} P A R T I E

A - DIFFRACTION DES ELECTRONS (1)

Dans mon travail, j'ai étudié l'oxydation de l'antimoine sous forme de couches minces obtenues par évaporation sous vide et à l'état massif sous forme de faces clivées, à l'aide de la diffraction électronique par transmission et par réflexion.

La première expérience de diffraction électronique a été réalisée en 1927 par DAVIDSON et GERMER. Depuis la technique de diffraction électronique a été améliorée grâce au développement de la microscopie électronique et à la réalisation des diffracteurs perfectionnés.

a) - Longueur d'onde. -

D'après la physique moderne, à toute particule en mouvement est associée une onde dont la longueur est donnée par la formule :

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad (\text{Louis de BROGLIE})$$

h : constante de Planck

mv : quantité de mouvement de la particule

Les électrons accélérés ont une énergie :

$$\frac{1}{2} m v^2 = eV$$

m : masse de l'électron

v : vitesse de l'électron

e : charge de l'électron

V : potentiel d'accélération

D'où la longueur d'onde associée à des électrons accélérés par un potentiel V sera :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emV}}$$

A très grande vitesse ($V > 60$ KV) il faut tenir compte de la variation de la masse de l'électron en fonction de la vitesse qui est donnée par la théorie de la relativité :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emV}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eV}{2mC^2}}} \quad \text{avec } C : \text{Vitesse de la lumière dans le vide.}$$

En remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques, on peut utiliser la formule pratique suivante :

$$\lambda = \frac{12,3}{\sqrt{V+10^{-6} V^2}}$$

où λ est exprimée en Å et V en volts. On utilise généralement des potentiels d'accélération allant de 50 à 100 KV.

Pour 50 KV,	$\lambda = 0,0537 \text{ Å}$
80 KV,	$\lambda = 0,0419 \text{ Å}$
100 KV,	$\lambda = 0,0371 \text{ Å}$

On a ainsi des longueurs d'onde bien plus courtes que celles des R X. Les électrons étant fortement absorbés par la matière, on est obligé d'utiliser des préparations très minces pour l'étude par transmission mais comme l'interaction entre la matière et le rayonnement est très intense, une très petite quantité de matière donne un phénomène de diffraction visible sur l'écran fluorescent d'où la possibilité de faire rapidement plusieurs clichés avec peu de matière.

b) - Etude théorique de la diffraction électronique. -

Prenons le cas théorique le plus simple : un faisceau d'électrons est réfléchi par une rangée de n atomes équidistants de paramètre a, suivant l'angle α , α_0 est l'angle formé par la rangée d'atomes et le faisceau incident :



La différence de marche entre le rayonnement diffusé par l'origine et le $n^{\text{ième}}$ atome est :

$$\begin{aligned} \delta &= n (a \cos \alpha - a \cos \alpha_0) \\ &= n (\vec{a} \cdot \vec{s} - \vec{a} \cdot \vec{s}_0) \quad (\text{notation vectorielle}) \end{aligned}$$

Il y a maximum d'intensité si $\delta = k \lambda$ (k entier). Géométriquement, la rangée d'atomes diffracte les électrons suivant les génératrices de cône de demi-angle α . Si la rangée est perpendiculaire au faisceau, on obtient une famille d'hyperboles sur la plaque photographique placée parallèlement à la rangée si la rangée est parallèle au faisceau incident, on obtient une famille de cercles concentriques.

Un cristal est un édifice triplement périodique, on a trois relations :

$$\begin{aligned} \vec{a} (\vec{s} - \vec{s}_0) &= p \lambda \\ \vec{b} (\vec{s} - \vec{s}_0) &= q \lambda \\ \vec{c} (\vec{s} - \vec{s}_0) &= r \lambda \end{aligned}$$

Ces trois équations constituent les équations de VON LAUE. On observera une tache sur le cliché lorsque trois courbes provenant respectivement de chacune de ces trois équations se rencontrent. Les trois coefficients p q r sont les indices de Miller d'un plan cristallin appartenant à une famille de plans dont l'équidistance est d_{pqr} . Il y a accord de phase lorsque la loi de BRAGG est vérifiée :

$$2 d_{pqr} \sin \theta = k \lambda .$$

Généralement les trois conditions de LAUE ne sont pas toujours satisfaites. Dans le cas de la diffraction électronique, comme

les cristaux sont très minces le nombre d'atomes suivant l'axe oz est faible. L'intensité suivant cette direction est donnée par la formule :

$$I = g^2 \frac{\sin^2 u_3 r \pi}{\sin^2 r \pi}$$

g : amplitude totale réfléchie par la rangée oz

u_3 : nombre d'atomes suivant oz

L'étude mathématique des variations de la fonction $\frac{\sin^2 u_3 r \pi}{\sin^2 r \pi}$ en fonction de r montre que l'intensité est maxima pour toutes les valeurs entières de r et minima pour toutes les valeurs de r multiples de $\frac{1}{u_3}$. La largeur des maxima est donc fonction du nombre d'atomes sur la rangée qui diffracte. Plus u est grand, plus la raie sera fine et inversement. Or les cristaux destinés à la diffraction électronique sont obligatoirement très minces pour que le faisceau puisse les traverser, donc le nombre d'atomes u_3 suivant oz est très faible par rapport aux nombres d'atomes suivant ox et oy. Calculons la largeur des interférences données par la rangée suivant oz. On a :

$$r = \frac{|\vec{C}|}{\lambda} (\cos \alpha - \cos \alpha_0)$$

$$\text{Pour } \alpha_0 = 0 \text{ (1ère zone de LAUE)} : \cos \alpha - 1 = \sin^2 \frac{\alpha}{2} \simeq \frac{\alpha^2}{2}$$

$$\alpha^2 = \frac{2 r \lambda}{|\vec{C}|}$$

La largeur est : $\Delta e = L \Delta \alpha$ (L : distance film-préparation)

La première variation de r est : $\frac{1}{u_3}$ (1er minimum)

$$\Delta \alpha = \sqrt{\frac{2 \lambda}{|\vec{C}| u_3}}$$

$$2 \Delta e = 2 L \sqrt{\frac{2 \lambda}{|\vec{C}| u_3}} \quad (|\vec{C}| u_3 : \text{épaisseur du cristal})$$

On obtient un élargissement des cercles donnés par la famille de cônes dont l'axe de révolution est la rangée suivant oz. Dans le cas de la diffraction électronique, on aura des bandes circulaires qui vont couper les deux familles d'hyperboles, ce qui explique le cliché obtenu quelle que soit l'orientation du cristal.

c) - Réseau polaire, -

La représentation de tous les plans réticulaires d'un cristal est difficile. Aussi on convient de caractériser chaque famille de plans par sa direction et sa distance interréticulaire, on forme ainsi le réseau polaire dont la définition mathématique est la suivante :

Soit un réseau dont les vecteurs de base sont $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, on définit le réseau polaire par les vecteurs $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$ tels que :

$$\vec{a} \cdot \vec{A} = \vec{b} \cdot \vec{B} = \vec{c} \cdot \vec{C} = \text{cte.}$$

$$(\vec{a}, \vec{A}) = (\vec{b}, \vec{B}) = (\vec{c}, \vec{C}) = 0$$

D'où le vecteur $\vec{A}$ est perpendiculaire au plan contenant $\vec{b}$ et $\vec{c}$, de même :

$$\vec{B} \perp \text{plan}(\vec{a}, \vec{c})$$

$$\vec{C} \perp \text{plan}(\vec{a}, \vec{b})$$

En plus, on a les relations :

$$d_{pqr} = \frac{\text{cte}}{|\vec{N}|_{pqr}} \quad D_{uvw} = \frac{\text{cte}}{|\vec{n}|_{uvw}}$$

d_{pqr} : distance interréticulaire de la famille de plans (pqr) du réseau primitif

$|\vec{N}|_{pqr}$: distance entre deux noeuds sur la rangée [pqr] du réseau polaire

D_{uvw} : distance interréticulaire de la famille de plans (uvw) du réseau polaire

$|\vec{n}|_{uvw}$: distance entre deux noeuds sur la rangée [uvw] du réseau primitif

En diffraction électronique, la valeur de la C^{te} est égale à :

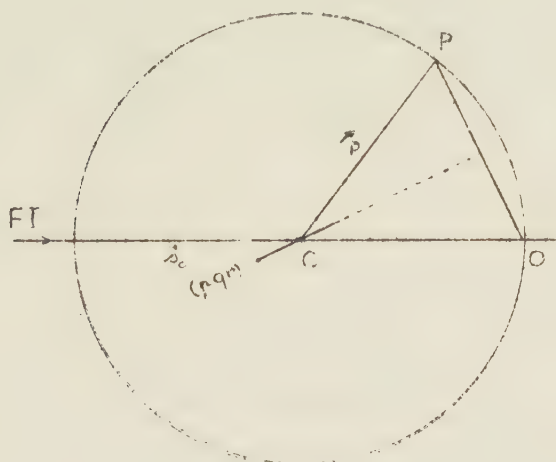
$$C^{\text{te}} = L \lambda$$

L : distance préparation - film ; λ = longueur d'onde utilisée.

Si l'on place un cristal dont un plan (pqr) est en position de réflexion au centre C d'une sphère de rayon L appelée sphère de réflexion,

l'origine du réseau polaire du cristal se trouve en O à l'endroit où le faisceau incident sort de la sphère. Il y a réflexion lorsque la loi de BRAGG est vérifiée :

$$2 d \sin \theta = \lambda$$



La direction du vecteur $\vec{s}_i$ est celle du faisceau incident et $\vec{s}_r$, celle du faisceau réfléchi, $\vec{s} - \vec{s}_0 = \vec{OP}$ est un vecteur du réseau polaire. En effet $\vec{OP}$ étant par construction normal au plan (pqr) et O étant l'origine du réseau polaire, OP est la rangée [pqr] du réseau polaire et l'on a :

$$OP = 2 L \sin \theta$$

D'après la définition du réseau polaire :

$$d_{pqr} = \frac{cte}{|\vec{N}|_{pqr}} = \frac{L \lambda}{|\vec{N}|_{pqr}}$$

$$d'où : 2 L \sin \theta = |\vec{N}|_{pqr} \text{ donc } OP = |\vec{N}|_{pqr}$$

$|\vec{N}|_{pqr}$ étant la distance entre deux noeuds voisins du réseau polaire, le point P sera un noeud de ce réseau qui coupe la sphère de rayon L. En diffraction électronique, la longueur d'onde λ est très petite par rapport à la distance L on peut confondre la sphère de réflexion avec son plan tangent à l'origine du réseau polaire. Le diagramme de diffraction donné par un monocristal reproduit en vraie grandeur un plan réticulaire du réseau polaire normal au faisceau incident.

L'un des plus importants facteurs limitant les possibilités en diffraction électronique est la forte absorption des électrons par la matière. La pénétration des électrons dépend de la longueur d'onde utilisée, le

numéro atomique des éléments et la masse spécifique des cristaux utilisés. Dans la pratique, on utilise des tensions d'accélération comprises entre 50 KV et 100 KV ce qui permet d'étudier des cristaux dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques centaines d'Å sans être gêné par les phénomènes dynamiques. Dans le cas de la diffraction par réflexion, c'est surtout l'état de surface de l'échantillon qui détermine le cliché final. Si la surface est rigoureusement plane, cas des faces de clivage, la pénétration des électrons est très faible. Lorsque la surface est rugueuse, après attaque chimique par exemple, on n'opère plus par réflexion mais on fait de la diffraction par transmission à travers les aspérités de la surface.

d) - Applications. -

Les applications de la diffraction électronique sont nombreuses :

1 - Diagramme de poudre par transmission :

Les échantillons polycristallins présentent des cristaux ayant toutes les orientations possibles dans l'espace. Le réseau polaire d'une telle préparation est une famille de sphères concentriques ayant pour centre, l'origine du réseau polaire. L'intersection de ce réseau par la sphère de réflexion donne une famille de cercles concentriques. La mesure du rayon de chaque cercle donne une liste de valeurs r , on a :

$$\operatorname{tg} 2 \theta = \frac{r}{L} \quad \text{d'où} \quad \theta \simeq \frac{r}{2L}$$

D'après la formule de BRAGG : $2 d_{\text{pqr}} \sin \theta = \lambda$ on peut

écrire :

$$2 d_{\text{pqr}} \theta = \lambda$$

En remplaçant θ par sa valeur, on a finalement :

$$d_{\text{pqr}} = \frac{L \lambda}{r}$$

La constante $L \lambda$ se calcule en faisant un cliché avec une substance connue. Connaissant les différentes valeurs des distances interréticulaires on peut identifier l'échantillon.

2 - Diagramme de texture :

Lorsque l'échantillon composé de petits cristaux de forme tabulaire est déposé à partir d'une suspension sur le film support, les petits cristaux se placent d'une manière désordonnée mais conservent une direction

parallèle commune. Dans ce cas, le réseau polaire a la forme de cercles concentriques placés dans des plans équidistants. La droite joignant les centres des cercles est l'axe de fibre. Lorsque l'axe de fibre est parallèle au faisceau incident, le cliché présente une famille de cercles concentriques. Lorsque la préparation est inclinée par rapport au faisceau incident, on obtient sur le cliché des arcs plus ou moins étendus.

3 - Diagramme de cristal unique :

On obtient un diagramme de monocristal soit par une couche mince orientée par épitaxie soit par microdiffraction des petits cristaux. Dans le cas le plus général, on aura toujours une rangée du réseau polaire dans le plan tangent de la sphère de réflexion, on peut donc déterminer le paramètre de cette rangée. Quand un plan du réseau polaire est en contact avec la sphère de réflexion, on peut déterminer deux paramètres du réseau, d'où l'utilité de pouvoir orienter la préparation de manière précise afin de trouver les paramètres de base du système cristallin étudié. Lors de la détermination des paramètres d'un cristal inconnu, seul importe le facteur de structure de la maille. On définit le facteur de structure comme dans le cas des rayons X :

$$F_{pqr} = \sum_j (f_e)_j \cdot e^{2\pi i (px_j + qy_j + rz_j)}$$

pqr : indices de la réflexion étudiée.

$(f_e)_j$: facteur de diffusion de l'atome A_j pour les électrons.

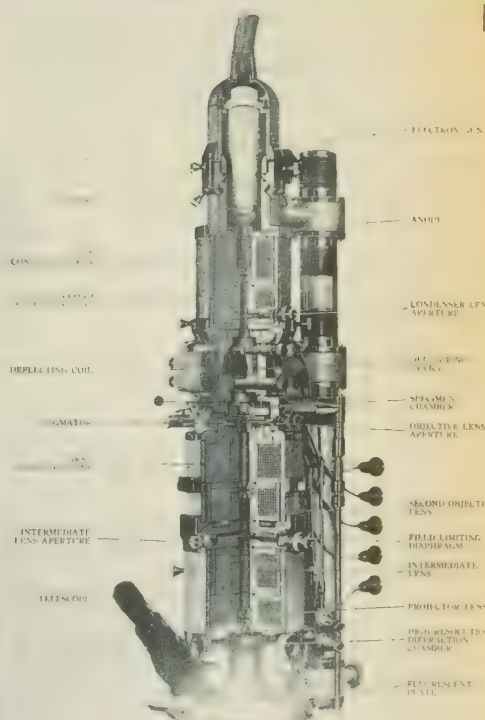
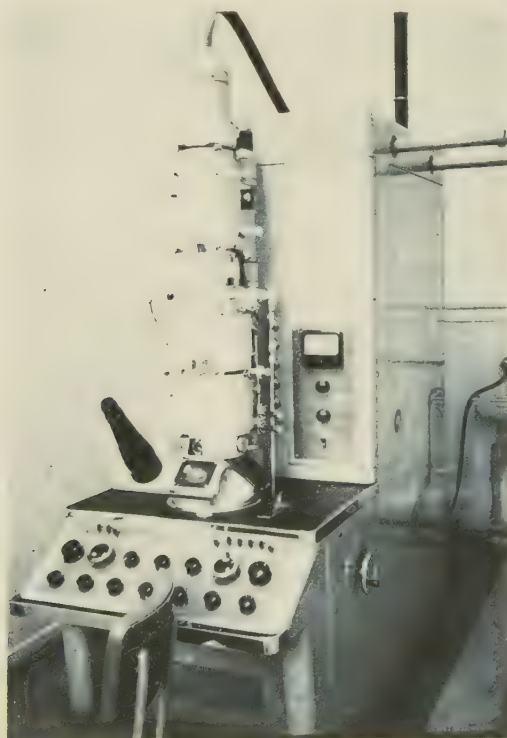
x_j, y_j, z_j : coordonnées de l'atome A_j dans la maille.

e) - Précision de la méthode. -

La détermination exacte des paramètres nécessite la connaissance de la Cte $L \lambda$ avec précision. Pour cela, on fait un cliché de diffraction d'une substance-étalon déposée sur la même grille que le corps à analyser. Les paramètres de la substance-étalon doivent être connus avec précision. Les raies obtenues doivent être très fines pour permettre les mesures exactes. Les longueurs mesurées doivent être corrigées à cause de la courbure de la sphère de réflexion qui était assimilée à son plan tangent à l'origine du réseau polaire. En prenant toutes les précautions possibles (stabilité de la tension d'accélération, propreté des diaphragmes, centrage parfait des lentilles) on peut arriver à une précision de l'ordre de 0,01 % pour les diagrammes de poudres, 0,1 % dans le cas d'un diagramme de cristal unique. La précision est moins bonne dans le cas de la diffraction par réflexion.

B - APPAREILLAGE

Au laboratoire, nous utilisons le microscope japonais JEM 5 Y. Ce microscope a un pouvoir séparateur d'environ 8 Å. Le grossissement direct sur l'écran fluorescent peut varier de 600 X à 180.000 X, après agrandissement des plaques on peut obtenir un grossissement d'un million de fois. Trois tensions d'accélération peuvent être appliquées : 50 kV - 80 kV et 100 kV. Ce microscope permet de prendre des clichés de microdiffraction d'une surface de 0,5/² carré ainsi que la diffraction à haute résolution par transmission et par réflexion. Le tube du microscope comprend de haut en bas : un canon à électrons, un double condenseur avec stigmatiseur pour corriger les aberrations, une chambre pour préparation, un double objectif avec stigmatiseur, les diaphragmes de sélection, une lentille intermédiaire, une lentille-projecteur. Quand on utilise le microscope pour la diffraction à haute résolution ou par réflexion, la préparation est placée tout à fait en bas de la colonne sur un dispositif goniométrique, qui permet d'orienter la préparation. La photographie est assurée par un dispositif permettant l'avancement successif des plaques sous l'écran fluorescent. On peut prendre un nombre maximum de 24 clichés. Le vide se fait par l'intermédiaire de deux pompes à palettes et une pompe à diffusion d'huile.



Pour mon travail j'utilise le microscope surtout comme diffracteur pour étudier les couches minces d'antimoine avant et après oxydation. Ces couches minces sont obtenues par évaporation sous vide de l'antimoine sur une surface de NaCl fraîchement clivée. L'appareil utilisé est l'évaporateur Edward modèle 12 E 6. Le vide obtenu avec une pompe à palettes et une pompe à diffusion d'huile est de 5.10^{-5} mm Hg. Après formation de la couche mince, l'échantillon est retiré de la cloche puis oxydé dans un four horizontal avec circulation d'air. Pour les essais d'oxydation en absence de la vapeur d'eau, le cristal de NaCl est disposé à l'intérieur d'un petit four vertical fixé sous la cloche juste au-dessus du creuset contenant de l'antimoine. Après l'évaporation du métal, l'air est admis dans l'enceinte à travers du perchlorate de magnésium et l'oxydation se fait à l'intérieur de l'évaporateur. A la fin de l'oxydation, les échantillons sont recouverts d'un film en collodion puis séparés du NaCl par dissolution du support dans l'eau. Ils sont ensuite recueillis sur les grilles porte-objets pour l'examen au microscope.

°

°

°

C - L'ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX OXYDES

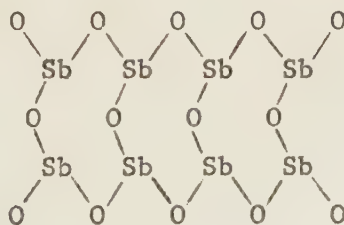
Sb

L'antimoine a une structure rhomboédrique. Les paramètres de la maille élémentaire ont été déterminés par JETTE et FOOTE(2) : $a = 4,4976 \pm 0,00018 \text{ \AA}$ et $\alpha = 57^\circ 6' 27'' \pm 19''$. Chaque atome possède trois voisins à $2,87 \text{ \AA}$ formant la base d'une pyramide triangulaire, la coordinance proche correspond à la covalence. Ces atomes tricoordonnés s'organisent en feuillets parallèles formés de deux lits superposés de façon que chaque atome d'un feuillet soit lié à trois atomes de l'autre feuillet par des liaisons faibles.

Sb_2O_3

Le trioxyde d'antimoine existe sous deux formes cristallines naturelles : la Sénarmontite de structure cubique et la Valentinite de structure orthorhombique.

1 - La forme orthorhombique peut être obtenue par combustion de l'antimoine puis refroidissement lent du trioxyde. BUERGER et HENDRICKS (3) ont montré par l'examen aux R X que le cristal est formé de macromolécules $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_n$ unidimensionnelles à doubles chaînes infinies d'atomes Sb parallèles à l'axe cristallographique C, les angles de liaisons des atomes : $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ étant 115° et 129° . Ceux des atomes $\text{O}-\text{Sb}-\text{O}$: $81^\circ - 93^\circ$ et 99° suivant les positions, chacun des groupes d'atomes O et Sb étant dans un plan parallèle à l'autre



.../

Chaque atome d'antimoine est à $2,0 \text{ \AA}$ de trois atomes d'oxygène. La maille élémentaire orthorhombique a les paramètres suivants :

$$a = 4,92 \text{ \AA} ; b = 12,46 \text{ \AA} ; c = 5,42 \text{ \AA}$$

2 - La variété cubique s'obtient en octaèdres par condensation rapide de la vapeur dont elle garde la structure molaire Sb_4O_6 analogue à celle des oxydes du même groupe P_4O_6 et As_4O_6 . L'étude faite par PARRAVANA (4) aux R X indique une structure analogue à celle du diamant où les atomes du C seraient remplacés par des groupes distincts Sb_4O_6 . Il y a 8 groupements moléculaires Sb_4O_6 par maille élémentaire d'arête $11,14 \text{ \AA}$. Le point de transition entre les deux formes allotropiques est à $570^\circ \pm 10^\circ$ d'après ROBERTS et FENWICK (5), or SERRA (6) signale qu'au dessous de 100° la forme instable cubique subit déjà une modification pour passer à la forme orthorhombique.

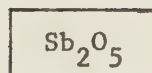
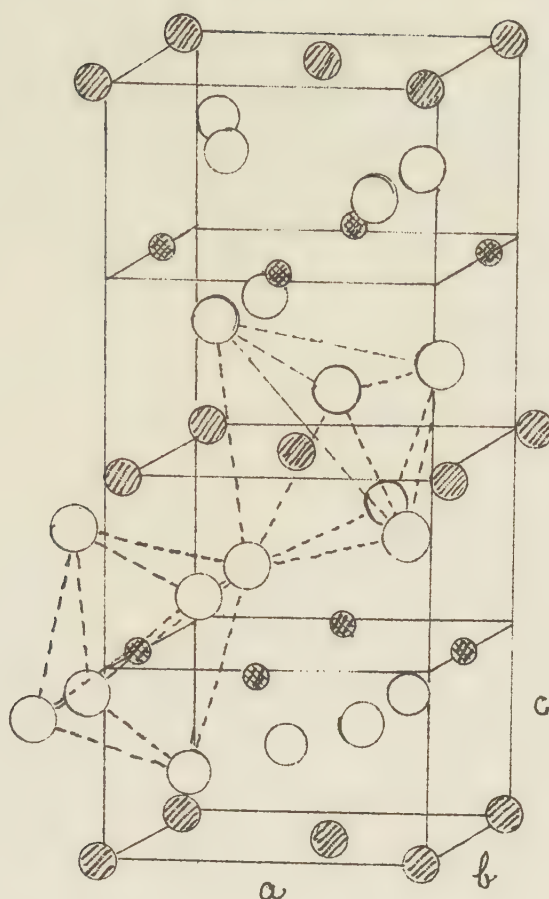


Le tétroxyde d'antimoine existe à l'état naturel, c'est la cervantite. On peut aussi l'obtenir par chauffage à l'air du trioxyde en maintenant la température entre 600° et 1000°C , limites de la zone de stabilité de Sb_2O_4 (SIMON, THALER (7), DIHLSTRÖM (8)). Le tétroxyde s'obtient aussi par décomposition de Sb_2O_5 , mais la réaction est assez complexe.

La maille élémentaire de Sb_2O_4 est orthorhombique et contient quatre molécules. Les paramètres, mesurés par DIHLSTRÖM, sont :

$$a = 4,804 \text{ \AA} ; b = 5,424 \text{ \AA} ; c = 11,76 \text{ \AA}$$

Le tétroxyde d'antimoine est isomorphe de la Stibiotantalite SbTaO_4 ce qui a conduit DIHLSTRÖM à lui attribuer la formule $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_4$. Sa structure peut s'apparenter aux structures trirutrile avec alternance des plans Sb^{III} et Sb^{V} suivant l'axe $\vec{c}$.



BERZELIUS (9) avait obtenu le pentoxyde d'antimoine par action directe de l'antimoine métallique sur l'oxyde de mercure. En pratique, on peut le préparer en faisant agir sur l'antimoine un oxydant puissant comme l'acide nitrique, le bioxyde de sodium ou l'eau oxygénée. On obtient un oxyde hydraté mal connu. L'étude aux R X de cet oxyde a conduit à de nombreux résultats différents probablement à cause de la présence de l'eau dans le produit de départ. NATTA et BACCAREDDA (10) lui attribuent la formule $Sb_2O_5 \cdot H_2O$

avec une structure cubique de paramètre $a = 10,21 - 10,25 \text{ \AA}$, mais ce résultat a soulevé de nombreuses controverses. Par pyrolyse, cet oxyde perd de l'eau, mais on obtient jamais Sb_2O_5 anhydre, le premier palier correspond à un composé type pyrochlore $\text{Sb}^{\text{III}} \text{Sb}_2^{\text{V}} \text{O}_6\text{OH}$ (maille cubique avec $a = 10,2 \text{ \AA}$), dans une première étude on avait attribué à ce corps la formule Sb_6O_{13} dont la teneur en antimoine est très voisine (SIMON et THALER) (11), les autres paliers correspondent à Sb_2O_4 et Sb_2O_3 .

2ème P A R T I E

A - OXYDATION DES COUCHES MINCES D'Sb

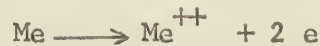
Les métaux, à l'état solide, présentent une structure cristalline qui les assimile à un type d'assemblage compact de sphères suivant un nombre limité de configurations typiques : cube centré, cube à faces centrées et hexagonale compacte. Les atomes dans les cristaux métalliques sont ionisés et on peut considérer un métal comme formé d'ions positifs immergés dans un nuage d'électrons. Ces électrons sont relativement libres et ne sont liés à aucun ion particulier, ils se déplacent rapidement dans le cristal de sorte que la densité électronique reste constante entre les ions. A l'attraction qu'exerce chaque ion positif sur les électrons placés dans son champ électrostatique s'opposent les forces de répulsion mutuelle des électrons dans le "gaz électronique" et la répulsion entre les ions. Lorsqu'on augmente la température d'un métal, les électrons placés dans les niveaux énergétiques les plus bas ne peuvent absorber aucune énergie, en effet, cette absorption les fait passer à un niveau déjà occupé, seuls les électrons situés près du maximum d'énergie sont capables d'accepter une énergie supplémentaire qui les projette hors du système. Les ions métalliques superficiels manifestent alors une aptitude particulière à contracter des liaisons supplémentaires avec des atomes ou molécules de nature différente pour rétablir la symétrie du champ de force auquel ils étaient soumis. Dans une atmosphère oxydante, les atomes d'oxygène se trouvant au voisinage de l'interface métal-gaz reçoivent les électrons éjectés du métal et sont ionisés. Ces ions négatifs se fixent à la surface du métal et constituent un film adsorbé qui peut être assimilé à un feuillet dont la surface externe est chargée négativement et la surface interne, positivement. Il s'établit alors un champ intense capable de déplacer les ions métalliques qui subissent déjà l'agitation thermique. Si les conditions de température et de pression sont favorables à la formation de l'oxyde, il y a réorganisation des atomes du métal et de l'oxygène au voisinage de la surface conduisant à l'apparition d'une phase d'oxyde.

Le mécanisme de l'oxydation (12) passe par plusieurs étapes :

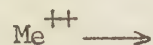
1 - Les atomes métalliques superficiels en se combinant avec l'oxygène pour former la première couche d'oxyde, laissent un vide derrière eux, d'où, l'autodiffusion des atomes sous-jacents pour atteindre l'interface métal-oxyde : $Me \rightarrow Me$

.../

2 - Ces atomes, après leur migration pour entrer dans le réseau de l'oxyde, doivent passer à l'état d'ions. Ceci suppose, par un processus d'activation, l'arrachement d'un ou plusieurs électrons :



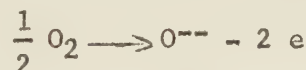
3 - Les ions métalliques ainsi créés et les électrons diffusent à travers la couche d'oxyde pour atteindre la surface externe. On pourrait penser que les électrons, à cause de leur dimension plus petite, atteindront la surface plus vite.



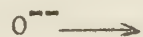
4 - Pendant tout ce temps, il se forme à la surface un film adsorbé d'oxygène pour compenser l'équilibre des forces de liaison des atomes superficiels de la couche d'oxyde.



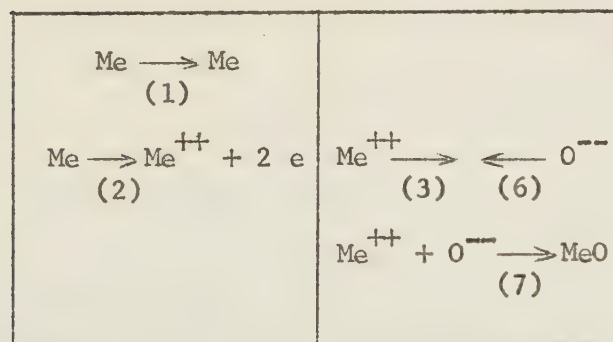
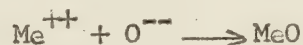
5 - Les électrons initialement arrachés au métal vont se former avec l'oxygène adsorbé les ions O^{--}



6 - Les ions négatifs O^{--} vont à leur tour diffuser dans le réseau de l'oxyde

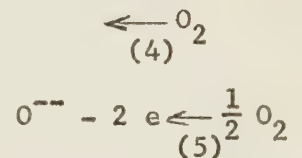


7 - Réaction entre les ions Me^{++} et O^{--} pour former l'oxyde :



Métal

Oxyde



La vitesse d'oxydation dépend uniquement de la vitesse de la réaction la plus lente, en général c'est la diffusion des ions métalliques qui joue ce rôle. L'état initial du métal joue donc un rôle important.

A l'état massif, la diffusion des ions métalliques dans leur réseau propre et dans le réseau de l'oxyde se fait soit par substitution d'atomes ou d'ions aux nœuds du réseau cristallin, soit par insertion d'atomes ou d'ions supplémentaires dans les interstices du réseau. Généralement, ce sont les ions métalliques qui émigrent de l'interface interne afin de se combiner avec l'oxygène sur l'interface externe pour former l'oxyde, ceci suppose que le métal soit exempt de défauts dans sa structure et que la diffusion des ions O^{2-} ne se fait pas à travers les fissures et les joints des grains. On assistera à une croissance du film d'oxyde à partir de la surface du métal.

Dans le cas des films minces obtenus par évaporation sous vide le métal se trouve sous une forme très divisée, l'apport d'oxygène peut se faire à travers les pores dans toute l'épaisseur de la couche métallique. On pourra penser qu'à cause de la plus grande surface spécifique due à l'état très divisé du métal, le taux de recouvrement des ions O^{2-} de la couche adsorbée dès le début de la réaction est plus grand, donc le champ électrique sera plus intense, ce qui entraîne une augmentation du potentiel d'extraction des ions métalliques d'où une plus grande vitesse d'oxydation que dans le cas précédent.

R E S U L T A T S -

Avant l'oxydation, le film mince, obtenu par évaporation de l'antimoine sous vide, est vérifié par diffraction à haute résolution, le diagramme présente une nette orientation qu'on peut traduire par la relation épitaxiale suivante :

$$\vec{C}_{\text{hex}} \text{ de Sb } \perp (100) \text{ de NaCl} \quad (\text{Pl I, fig 1})$$

a) - Oxydation à 300° :

1 - Pendant 4 h : (Pl I, fig. 2 et 3)

L'antimoine n'est pas entièrement oxydé. D'après le diagramme de diffraction à haute résolution sur l'ensemble de la préparation, deux phases sont identifiées : Sb et Sb_2O_3 cubique. Le réseau cristallin du trioxyde est orienté par rapport à celui de l'antimoine :

$$(111) \text{ de } Sb_2O_3 // (0001) \text{ de Sb}$$

Le diagramme de microdiffraction (fig 3) d'une surface limitée par les diaphragmes de sélection ne montre qu'une seule phase : Sb₂O₃ cubique.

2 - Pendant 8 h : (Pl I, fig 4 et 5) (Pl III, fig 4)

J'obtiens les mêmes résultats que l'opération précédente : Sb et Sb₂O₃ cubique. L'orientation des réseaux d'antimoine et du trioxyde apparaît plus nettement sur le diagramme de microdiffraction (fig 5), on y distingue deux hexagones réguliers, les six taches du premier sont dues aux noeuds : 1010, 1100, 0110, 1010, 1100 et 0110 du réseau polaire de l'antimoine, le deuxième hexagone est formé par les six noeuds : 404, 440, 044, 404, 440 et 044 du réseau polaire de Sb₂O₃ cubique d'où les relations épitaxiales suivantes :

$[0001]$ de Sb	//	$[111]$ de Sb ₂ O ₃ cubique
$[1\bar{1}00]$ Sb	//	$[\bar{1}10]$ Sb ₂ O ₃

3 - Pendant 72 h (Pl I fig 6)

Malgré une durée d'oxydation plus longue, je n'obtiens qu'une seule phase d'oxyde : Sb₂O₃. On pourrait penser qu'à la température de 300°, la vitesse d'oxydation serait lente et ne conduirait aux oxydes supérieurs qu'après une durée très longue.

b - Oxydation à 400° :

1 - Pendant 2 h (Pl II fig 1) (Pl III fig 3)

A la fin de cette opération, le diagramme montre 2 phases Sb et Sb₂O₃ cubique. Deux réseaux de Sb₂O₃ cubique sont orientés avec leur axe $[111]$ commun parallèle au faisceau incident, les plans (111) présentent un glissement rotationnel de 30° : (schéma n°3, Pl III)

$[111]$ de Sb ₂ O ₃ I	//	$[111]$ de Sb ₂ O ₃ II
$[\bar{2}11]$ de Sb ₂ O ₃ I	//	$[\bar{1}10]$ de Sb ₂ O ₃ II

2 - Pendant 4 h (Pl II fig 2) et pendant 8 h (Pl II, fig 3)

L'antimoine est entièrement oxydé en Sb₂O₃ cubique, les

deux réseaux de l'oxyde formé gardent la même orientation. Dans le cas de l'oxydation pendant 4 h, le diagramme de haute résolution montre une orientation imparfaite des deux familles de plans (111) ce qui est traduit par les six arcs de cercle provenant de la réflexion $\{440\}$.

c) - Oxydation à 500° -

1 - Pendant 5 mn (Pl II, fig 4)

A cette température, la vitesse d'oxydation est plus grande, après 5 mn la couche mince d'antimoine est entièrement oxydée en Sb_2O_3 cubique, le diagramme ne montre plus l'aspect de texture dû à l'orientation de la phase formée.

2 - Pendant 10 mn (Pl II, fig 5)

A la fin de cette opération, j'ai obtenu un oxyde supérieur : Sb_2O_4 . Le diagramme montre, en plus des raies de Sb_2O_4 , deux points intenses (près de la raie de plus forte intensité) qui sont dus à la réflexion 111 de Sb_2O_3 cubique. Considérant les orientations relatives des 2 oxydes on peut penser que l'antimoine est oxydé d'abord en Sb_2O_3 puis en Sb_2O_4 suivant la réaction : $Sb_2O_3 + 1/2 O_2 \longrightarrow Sb_2O_4$ (voir chapitre stabilité des oxydes d'antimoine).

3 - Pendant 2h (Pl II fig 6)

Avec une durée d'oxydation plus longue, j'obtiens une nouvelle phase d'oxyde d'antimoine de structure cubique à faces centrées ($a = 10,47 \text{ \AA}$). Il semblerait que le pentoxyde anhydre n'existe pas et d'ailleurs la formation de cet oxyde à la température de 500° est impossible thermodynamiquement. Il se peut que vers 500°, Sb_2O_4 formé réagisse avec NaCl, toujours présent dans nos expériences, pour donner la phase cubique bien connue type pyrochlore $Sb III Sb_2 V O_6 OH$.

d) - Oxydation à 600° -

1 - Pendant 5 mn (fig 1 Pl V)

Les raies du diagramme obtenu correspondent avec celles de la phase $Sb_2O_5 \cdot H_2O$ étudiée par NATTA et BACCAREDDA, mais les travaux de ces auteurs sont déjà anciens et il est probable, que la phase d'oxyde obtenue correspond à un phase pyrochlore mais de paramètre différent ($a = 10,21 - 10,25 \text{ \AA}$).

RESUME des RESULTATS

Température	Durée	Phases identifiées
300°	4 h	Sb et Sb_2O_3 cubique
300°	8 h	Sb et Sb_2O_3 cubique
300°	72 h	Sb_2O_3 cubique
400°	2 h	Sb et Sb_2O_3 cubique
400°	4 h	Sb_2O_3 cubique
400°	8 h	Sb_2O_3 cubique
500°	5 mn	Sb_2O_3 cubique
500°	10 mn	Sb_2O_4
500°	2 h	$\text{Sb}^{\text{III}} \text{Sb}_2^{\text{V}} \text{O}_6 \text{OH}$
600°	5 mn	$\text{Sb}^{\text{III}} \text{Sb}_2^{\text{V}} \text{O}_6 \text{OH}$

B - INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU

L'oxydation à 300°C pendant 72 h d'une couche mince d'antimoine montre la présence du trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) sous ses deux formes allotropiques : cubique et orthorhombique. Sur le diagramme (Pl IV, fig 2) on distingue nettement six arcs de cercle provenant de l'orientation des cristaux de Sb_2O_3 cubique dont l'axe [111] est perpendiculaire au support et dont les plans (111) présentent un glissement rotationnel de 30°. Les taches formant les carrés à l'intérieur des arcs sont dues aux deux réseaux de Sb_2O_3 orthorhombique suivant deux orientations qui ont l'axe OY commun. L'axe OZ de la première orientation est confondu avec l'axe OX de la deuxième famille des cristaux de Sb_2O_3 orthorhombique et inversement.

La formation de Sb_2O_3 orthorhombique peut s'expliquer par la présence de la vapeur d'eau à l'intérieur de la cloche d'évaporation. Les travaux de Mme OBERLIN et de ses collaborateurs ont montré la présence d'eau adsorbée sur les clivages de sel gemme placés dans un évaporateur. Or l'eau est capable de catalyser certaines réactions, STRANSKI a mis en évidence son action lors de la transformation polymorphique de l'arsénolite (As_2O_3) composé qui présente la même structure que la sénarmontite (Sb_2O_3 cubique). L'oxydation en présence de la vapeur d'eau permet de trouver l'oxyde dans son vrai domaine de stabilité. En effet la vapeur d'eau catalyse la transformation de Sb_2O_3 cubique en orthorhombique en permettant la rupture des liaisons Sb-O-Sb. N'ayant pas effectué des mesures électrochimiques précises comme l'ont fait STRANSKI et ses collaborateurs et n'ayant pas fait d'expériences dans le domaine de température plus basse que 300°C je ne peux pas donner la température exacte de la transformation. Pour confirmer l'hypothèse avancée plus haut j'ai refait l'oxydation à la même température pendant la même durée, mais en prenant la précaution de purger la cloche avec de l'air sec avant d'y faire le vide évitant ainsi le dépôt d'eau à l'intérieur et notamment sur le clivage de sel gemme lors de la détente que subit l'air au début du pompage. Après l'évaporation de l'antimoine, l'air admis dans l'évaporateur est également déshydraté et l'oxydation de la couche mince se fait dans un four qui se trouvait à l'intérieur de la cloche et ceci sans aucun contact avec l'atmosphère humide. Dans ces conditions le trioxyde d'antimoine orthorhombique ne s'est pas formé (Pl III fig 1) contrairement à ce qu'on a observé lors de l'opération précédente faite à l'air ambiant, la couche mince d'antimoine oxydée en absence de la vapeur d'eau n'est que partiellement transformée en Sb_2O_3 cubique. Ainsi la vapeur d'eau permet non seulement la transformation allotropique de Sb_2O_3 cubique en orthorhombique mais augmente également la vitesse d'oxydation. On peut donc conclure de cette série d'expériences à une température de transformation inférieure ou au plus égale à 300°C pour le trioxyde d'antimoine et ceci contrairement à la valeur généralement admise.

C - OXYDATION DES FACES CLIVEES D'ANTIMOINE

Le but recherché de cette partie d'étude est de voir l'orientation des réseaux d'oxydes formés après l'oxydation par rapport au réseau de l'antimoine. Pour cela, avant l'oxydation, il faut déterminer exactement l'orientation de la face clivée, noter la position du cristal d'antimoine donnant les diagrammes de diffraction, puis après l'oxydation, remettre l'échantillon exactement à la même place pour être examiné par la méthode de diffraction par réflexion.

Une lamelle d'épaisseur environ 1 mm est détachée du monocristal d'antimoine par clivage puis collée avec de l'aquadag sur le support du dispositif goniométrique pour diffraction par réflexion du microscope électronique. Une telle surface fraîchement clivée ne donne pas de diagramme, j'ai observé seulement des lignes de Kikuchi prouvant que le cristal d'antimoine est relativement pur. J'ai attaqué la surface clivée avec de l'eau régale pendant 3 mn puis avec de l'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre l'oxyde formé par NO_3H . L'échantillon une fois lavé et séché est passé dans le microscope pour être étudié par diffraction avec une tension d'accélération de 10 kV. J'ai obtenu deux diagrammes (Pl IV, fig 1 et 3) différents par rotation de 30° dans le plan parallèle à la face clivée.

Le réseau polaire de l'antimoine est un réseau hexagonal avec : l'axe $\vec{C}^*$ $\perp$ $\vec{A}^*$ et $\vec{B}^*$ de longueur $|\vec{C}^*| = \frac{L\lambda}{|\vec{c}|}$, les vecteurs $\vec{A}^*$ et $\vec{B}^*$ ont la longueur : $|\vec{A}^*| = |\vec{B}^*| = \frac{L\lambda}{|\vec{a}| \cos 30^\circ}$ d'après les diagrammes, l'axe $\vec{C}$ du réseau cristallin de l'antimoine est perpendiculaire à la face clivée qui est le plan de base du système hexagonal, donc, le plan le plus dense en atomes.

R E S U L T A T S -

a) - Oxydation à 300° -

1 - Pendant 3 h (Pl IV, fig 5) - Diffraction par réflexion;

Après 3 h d'oxydation, la couche d'oxyde formée est déjà assez épaisse pour masquer complètement le réseau-support d'antimoine. Par contre j'obtiens un diagramme très orienté de Sb_2O_3 cubique avec l'axe $[111]$ perpendiculaire à la face clivée (fig 6 Pl IV).

$$[111] \text{ de } \text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ cubique} // \vec{C} \text{ de Sb}$$

- Diffraction par transmission - (Pl V, fig 2 et 3)

J'ai recouvert ensuite la surface oxydée avec un film mince en collodion puis avec un film épais en alcool polyvinylique qui sert de support à l'arrachage. Une fois le film support complètement sec, je l'ai arraché de la surface puis le dissolvais dans l'eau. Il ne restait que le film mince en collodion auquel est accroché la couche oxydée. Par diffraction à haute résolution, j'ai obtenu un diagramme bien orienté, les six taches intenses formant un hexagone régulier sont dues aux réflexions des plans : $(\bar{4}40)$, (440) , $(0\bar{4}4)$, (044) , $(40\bar{4})$ et (404) de Sb_2O_3 cubique (fig 3). L'axe $[111]$ est parallèle au faisceau incident donc perpendiculaire à la face clivée de l'antimoine, ce qui est en accord avec l'orientation du diagramme par réflexion. La photo (Pl V, fig 2) prise au grossissement de 8000 X montre la forme des cristaux de Sb_2O_3 cubique confirmant ce résultat.

2 - Pendant 16 h (Pl V fig 5 et 6)

En utilisant le double condenseur pour focaliser tout le faisceau électronique sur la préparation, j'ai obtenu un diagramme qui est une superposition de deux réseaux :

- Le premier est une coupe suivant le plan $(\bar{3}30)^*$ du réseau polaire de l'antimoine (trait plein sur la fig 6 Pl V). Une telle coupe donne un réseau rectangulaire avec l'axe $\vec{C}$ de l'antimoine perpendiculaire à la face clivée.

- Le deuxième réseau est une coupe suivant $(\bar{1}2\bar{1})^*$ de Sb_2O_3 cubique, l'axe $[111]^*$ coïncide avec l'axe $\vec{C}^*$ de Sb. On peut tirer de ce diagramme les relations épitaxiales suivantes :

$$\begin{aligned} [111]^* \text{ Sb}_2\text{O}_3 \text{ cubique} // [0001]^* \text{ Sb} \\ [10\bar{1}]^* \text{ Sb}_2\text{O}_3 \text{ cubique} // [11\bar{2}0]^* \text{ Sb} \end{aligned}$$

b) - Oxydation à 400° -

1 - Pendant 1 h (Pl VI, fig 1)

L'oxyde obtenu est toujours de Sb_2O_3 cubique ainsi que l'orientation épitaxiale. Le diagramme ne montre pas le réseau du support

d'antimoine, en tout cas, d'après l'ombre de l'échantillon sur le diagramme, on voit que l'axe $[111]$ de Sb_2O_3 cubique est perpendiculaire à la face clivée d'antimoine. Le réseau polaire de Sb_2O_3 cubique à faces centrées est un réseau cubique centré (les réflexions sur les plans de parité mixte s'annulent), la coupe suivant $(440)^*$ de Sb_2O_3 cubique représente un réseau rectangulaire centré.

2 - Pendant 2 h (Pl VI fig 2, 3 et 4)

Sachant que le réseau d'oxyde formé à la température de 400° absorbera entièrement les électrons, j'ai pris soin de noter la position de l'échantillon avant l'oxydation et en le remettant exactement à la même place une fois oxydé, j'ai pu établir les relations épitaxiales entre les deux réseaux. D'après les diagrammes 3 et 4, l'oxydation de la face (030) de l'antimoine donne naissance à la face (440) de Sb_2O_3 cubique.

Représentons les axes des deux réseaux sur un seul schéma (fig 5, Pl VI) qui est la coupe commune dans les deux réseaux polaires. Cette coupe est verticale à la surface de clivage, l'axe $[110]^*$ de Sb_2O_3 se projette suivant l'axe $[11\bar{2}]^*$ dans le plans passant par l'origine du réseau polaire, c'est à dire, le plans de clivage, or dans ce plan l'axe $\vec{A}^*$ de Sb est confondu avec l'axe $[11\bar{2}]^*$ de Sb_2O_3 , d'où les relations épitaxiales suivantes :

$$\begin{array}{l} [11\bar{2}]^* Sb_2O_3 // Sb [10\bar{1}0]^* \\ [111]^* Sb_2O_3 // Sb [0001]^* \end{array} \quad (\text{fig 6 Pl VI})$$

J'ai trouvé les mêmes résultats que ceux de l'opération 300° 16 h montrant directement l'orientation des deux réseaux.

La photo de la surface oxydée (Pl VI, fig 2) montre la forme des cristaux d'oxyde Sb_2O_3 , cristallisés en octaèdres et disposés avec l'axe $[111]$ perpendiculaire à la face clivée.

3 - Pendant 3 h (Pl VII, fig 1, 2 et 3)

Avec une durée d'oxydation plus longue, j'obtiens une couche d'oxyde plus épaisse, on voit nettement, en plus des taches intenses représentant les noeuds du réseau polaire de Sb_2O_3 cubique, des arcs de cercle dus aux cristaux moins orientés à cause de la plus grande vitesse d'oxydation. Les diagrammes obtenus sont les coupes suivant les plans $(440)^*$ et $(\bar{3}5\bar{2})^*$ de Sb_2O_3 cubique.

c) - Oxydation à 500° (Pl VII, fig 4, 5 et 6) -

1 - Pendant 1 h.

Les raies du diagramme obtenu sont extrêmement serrées et difficiles à mesurer. Les raies d'intensité plus forte sembleraient correspondre à celles de la phase pyrochlore $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}_2^{\text{V}}\text{O}_6\text{OH}$, les raies plus faibles sont dues à la phase Sb_2O_3 cubique.

2 - Pendant 30 mn (Pl VII fig 5)

Avec une durée d'oxydation moins longue, j'obtiens un diagramme beaucoup plus net de la phase pyrochlore comme dans le cas de l'oxydation d'une couche mince à 500° pendant 2 h.

3 - Pendant 15 mn (Pl VII fig 6)

Le diagramme obtenu est la coupe suivant $(1\bar{2}1)^*$ de Sb_2O_3 cubique. Ainsi l'antimoine, à l'état massif, est oxydé d'abord en Sb_2O_3 puis directement en oxyde supérieur sans passer par le stade Sb_2O_4 contrairement au cas de l'oxydation d'une couche mince à cette température. L'absence de Sb_2O_4 se remarque d'autant plus que cet oxyde est stable au point de vue thermodynamique dans les conditions de l'expérience.

D - STABILITE DES OXYDES D'ANTIMOINE

Les trois principaux oxydes d'antimoine sont formés à partir des équations :



L'énergie libre de ces réactions est obtenue à partir des chaleurs de formation, entropies et chaleurs spécifiques :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT - T \Delta S_{298}^\circ$$

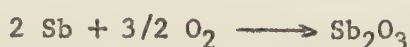
D'après KUBASCHEWSKI dans Metallurgical thermochemistry, on a :

Substance	$-\Delta H_{298}^\circ$ Kcal/mole	S_{298} cal deg ⁻¹ /mole
Sb	0	10,92
O ₂	0	49,02
Sb ₂ O ₃	167	29,4
SbO ₂	96,0	15,2
Sb ₂ O ₅	215,0	29,9

$$C_p = a + b T + c T^{-2}$$

Substances	a	b.10 ³	c.10 ⁻⁵
Sb	5,51	1,74	- 0,4
O ₂	7,16	1,00	
Sb ₂ O ₃	19,1	17,1	
SbO ₂	11,3	16,2	
Sb ₂ O ₅	28,11	-	

1 - Réaction



$$\Delta H_{298} = - 167.000 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta S_{298} = - 65,97 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta C_p = - 2,66 + \frac{12,12}{10^3} T + 0,6 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$

Finalement on arrive à une formule générale :

$$\Delta G_T = - 166544,1 + T \left[2,66 \log \frac{T}{298} + 66,584 \right] - \frac{0,3 \cdot 10^5}{T} - 6,06 \cdot 10^{-3} T^2$$

La variation d'énergie libre et la constante d'équilibre d'une réaction sont liées par la relation :

$$\Delta G = - R T \log K$$

dans laquelle R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue, Log le logarithme népérien et K, la constante d'équilibre. En passant par les logarithmes vulgaires, on a :

$$\Delta G = - 4,575 T \log K$$

D'après la réaction (1) on a :

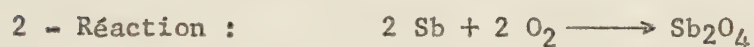
$$K = \frac{1}{[P_{O_2}]^{3/2}}$$

.../

$$\text{D'où : } \log K = -\frac{3}{2} \log P_{O_2}$$

T a b l e a u I

T°K	$-\Delta G$	$\log K$	$-\log P_{O_2}$
573	129 438,226	49,376	32,9173
673	123 065,378	39,969	26,6460
773	116 774,979	33,020	22,0133
873	110 575,003	27,685	18,4866



De la même manière, j'obtiens pour la réaction (2) les valeurs suivants :

T a b l e a u II

T°K	$-\Delta G$	$\log K$	$-\log P_{O_2}$
573	141 280,850	53,893	26,946
673	133 293,393	43,291	21,645
773	125 283,307	35,426	17,713
873	117 511,633	29,422	14,211

$$K = \frac{1}{[P_{O_2}]^2}$$

$$\log K = -2 \log P_{O_2}$$

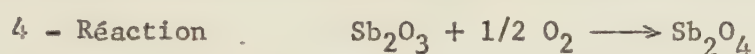


T a b l e a u I I I

T°K	- ΔG	log K	- log P _{O₂}
573	148 874,474	56,790	22,716
673	137 164,364	44,548	17,819
773	125 385,723	35,455	14,182
873	113 539,306	28,427	11,370

$$K = \frac{1}{[P_{O_2}]^{5/2}}$$

$$\log K = - \frac{5}{2} \log P_{O_2}$$

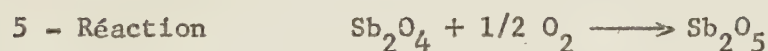


T a b l e a u I V

T°K	- ΔG	log K	- log P _{O₂}
573	12 089,57	4,6117	9,2234
673	10 229,95	3,3225	6,6450
773	8 511,40	2,4067	4,8134
873	6 939,23	1,7374	3,4748

$$K = \frac{1}{[P_{O_2}]^{1/2}}$$

$$\log K = - \frac{1}{2} \log P_{O_2}$$



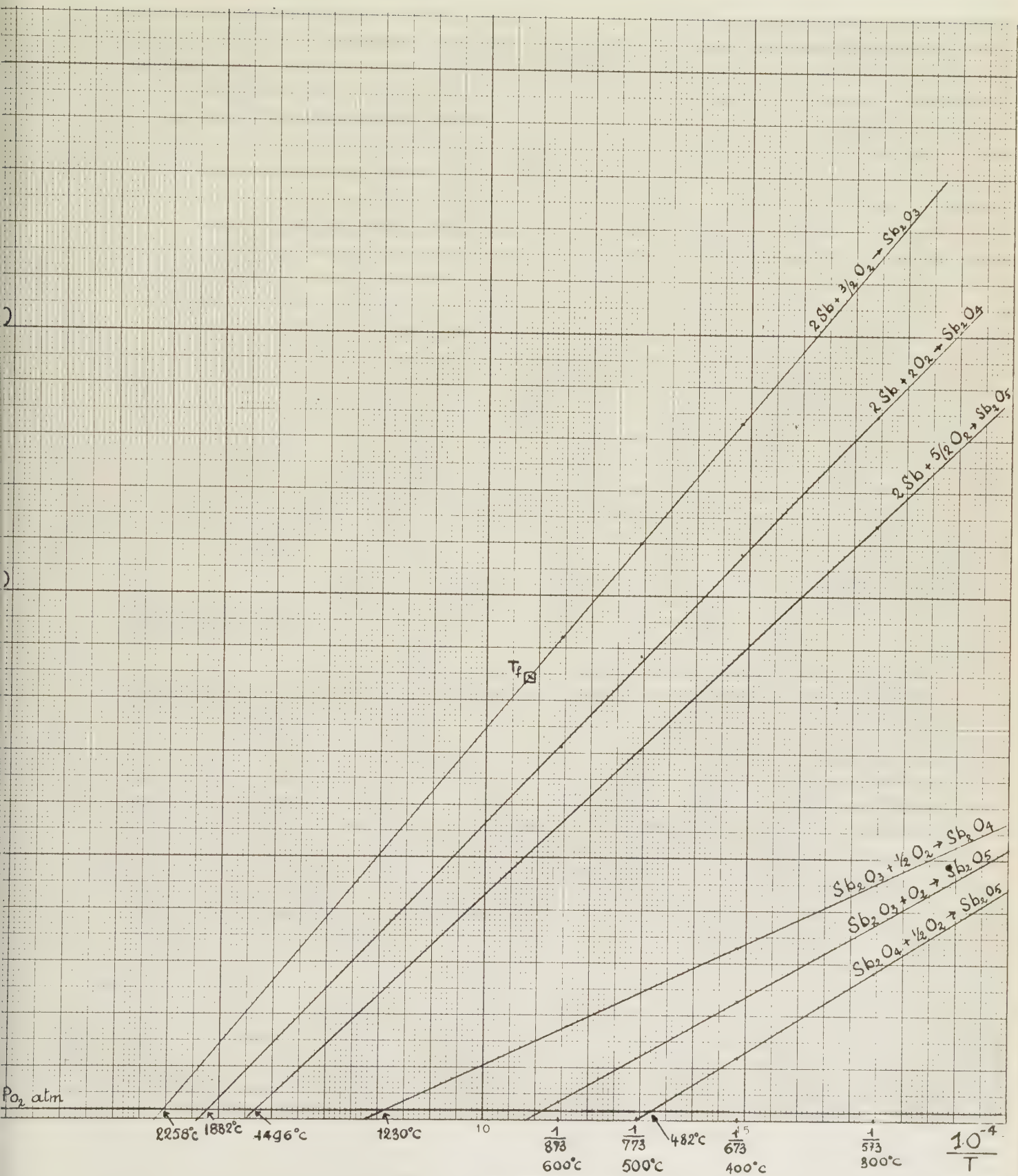
T a b l e a u V

T°K	ΔG	log K	log P _{O₂}
573	- 7366,754	2,8101	- 5,6202
673	- 3720,001	1,2081	- 2,4162
773	+ 296,132	- 0,083736	+ 0,167472
873	+ 4687,778	- 1,17371	+ 2,34742

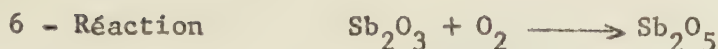
$$K = \frac{1}{[P_{O_2}]^{1/2}}$$

$$\log K = - \frac{1}{2} \log P_{O_2}$$

.../



A 500°C et 600°C la réaction va dans le sens de droite à gauche.



T a b l e a u VI

T°K	$-\Delta G$	log K	log P _{O₂}
573	19436,248	7,41424	- 7,41424
673	14098,986	4,57911	- 4,57911
773	8610,784	2,43485	- 2,43485
873	2964,303	0,74219	- 0,74219

$$K = \frac{1}{P_{\text{O}_2}}$$

$$\log K = -\log P_{\text{O}_2}$$

La représentation graphique des log P_{O₂} en fonction de $\frac{1}{T}$ constitue un diagramme d'équilibre avec des zones de stabilité pour chaque oxyde.

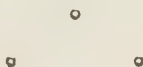
Entre 300° et 482°, l'oxyde final devrait être Sb₂O₅ or l'existence de cet oxyde anhydre est peu probable et d'après mes résultats c'est surtout Sb₂O₃ qui a été formé. A 500° on est à la limite de décomposition du pentoxyde et j'ai trouvé successivement suivant les durées d'oxydation Sb₂O₃, Sb₂O₄ et un oxyde supérieur de type pyrochlore. A 600°, tout se passe rapidement, les stades intermédiaires disparaissent laissant la place à la phase pyrochlore. D'après la courbe de thermolyse faite par SIMON et THALER, le palier entre 400° et 680° correspond à la phase Sb₆O₁₃ mais ces auteurs ont pris comme oxyde de départ Sb₂O₅ anhydre sans préciser de quelle manière ils l'ont obtenu. La stabilité des oxydes formés avec les films minces qui sont des composés bidimensionnels pourrait être différente de celle des oxydes formés avec des échantillons massifs.

°
° °

3^{ème} P A R T I E

A - PREPARATION DES ALLIAGES Sb - Sn

L'antimoine forme avec l'étain une solution solide dans une assez large proportion. La maille élémentaire d'un alliage contenant 52,4 % en atomes d'antimoine a la forme rhomboédrique de paramètre $a = 6,137 \text{ \AA}$ et $\alpha = 89^{\circ}38'$ (HAGG e HYBINETTE, 1935). Dans le four-creuset de l'évaporateur est disposé un mélange de poudres d'étain et d'antimoine suivant le pourcentage 52,4 % en atomes d'antimoine, au-dessus du creuset est suspendu un morceau de sel gemme fraîchement clivé et fixé à l'intérieur d'un petit four disposé verticalement. Quand le vide de 5.10^{-5} mm Hg est atteint, je fais fondre ensemble les deux métaux puis commence l'évaporation jusqu'à l'épuisement du mélange. Le recuit de la couche mince d'alliage se fait, à l'aide du petit four vertical, à l'intérieur de l'évaporateur toujours sous vide, à la température de 200°C pendant 1 h, puis à 100°C pendant encore 1 h. La figure 2 de la Planche VIII montre le diagramme de diffraction électronique de la couche d'alliage après refroidissement lent.



B - OXYDATION

L'oxydation de la couche mince d'alliage se fait dans un four horizontal avec circulation d'air sec comme dans le cas des films minces d'antimoine. Après oxydation, le film d'oxyde est recouvert d'une membrane en collodion puis séparé du support par dissolution du NaCl dans l'eau. Après plusieurs lavages, le film oxydé est recueilli sur les grilles-supports pour être examiné au microscope électronique. J'ai fait deux oxydations différentes, la première à 250°C pendant 48 h et la deuxième à 500°C pendant 10 minutes. L'oxydation d'un alliage binaire peut conduire à des couches où se rencontrent plusieurs phases d'oxydes mélangées. L'antimoine et l'étain ont la possibilité de prendre plusieurs états de valence différents. D'après l'étude précédente, les oxydes de valence faible sont proches du métal et ceux de valence plus élevée, en contact avec l'atmosphère. Ainsi au cours de la première oxydation à basse température. J'espérais former un oxyde mixte suivant la réaction :

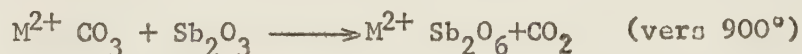


Avec l'oxydation à 500°C, la réaction pourrait être :



Parmi les antimoniates connus, on peut citer les méta-antimoniates de formule $\text{M}^{2+} \text{ Sb}_2 \text{ O}_6$ et les pyroantimoniates de formule $\text{M}^{2+} \text{ Sb}_2 \text{ O}_7$.

Les méta-antimoniates sont obtenus par calcination pendant quelques heures les produits de la réaction en proportion théorique avec un oxydant :



Ces méta-antimoniates ont une structure hexagonale composée de groupements $\text{Sb}_2 \text{ O}_6$ entre lesquels s'insèrent les cations bivalents (A. MAGNELI), le paramètre a ne varie pratiquement pas d'un antimoniate à l'autre, mais le paramètre c augmente lorsque le rayon ionique du métal M^{2+} augmente.

Les pyroantimoniates s'obtiennent de la même manière, mais avec un chauffage plus fort (vers 1100°C) :



Leurs structures orthorhombiques sont caractérisées par la présence de feuillets $\text{Sb}_2 \text{ O}_7$ (BYSTROM, ARK - Kemi Min Gool n° 21, 1945).

C - RESULTATS

1) - Oxydation à 250°C pendant 48 h (fig 3 - Pl VIII) -

A la fin de l'oxydation, j'ai examiné le film mince par diffraction à haute résolution sur l'ensemble de la préparation mais je n'ai pas pu obtenir de diagramme. J'ai alors exploré la préparation par microdiffraction sur une région d'environ $1/\mu^2$ et le peu de produit restant suffit à donner un diagramme de monocristal correspondant à une structure cubique orientée avec l'axe $[111]$ perpendiculaire au support. Parmi les phases cubiques susceptibles d'être présentes à la fin de l'oxydation de l'alliage on peut citer : l'alliage proprement dit Sb Sn (pseudo-cubique de paramètre $a = 6,138 \text{ \AA}$), le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 ($a = 11,15 \text{ \AA}$) et la phase incertaine Sb_2O_5 de paramètre $a = 10,26 \text{ \AA}$. Or d'après le diagramme obtenu qui est la coupe suivant $(111)^*$ du réseau polaire cubique, la première réflexion est due à la famille de plans soit $(1\bar{1}0)$ pour le système cubique centré soit (220) pour le système cubique à faces centrées et on a un paramètre soit de $11,30 \text{ \AA}$ soit le double $22,6 \text{ \AA}$ qui ne correspond à aucune des phases citées plus haut. On peut conclure que l'oxyde formé serait un nouvel antimoniate d'étain de structure cubique inconnue jusqu'à présent.

2) - Oxydation à 500°C pendant 10 mm (fig 4 - Pl VIII) -

Par diffraction à haute résolution avec un double condenseur, le diagramme obtenu représente deux phases : SbSn non oxydé et probablement un nouvel oxyde mixte d'étain et d'antimoine de structure quadratique avec :

$$a = 6,76 \pm 0,04 \text{ \AA} \text{ et } c = 5,34 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

En effet, le diagramme présente, à côté de deux raies fines de la phase SbSn, une série de réflexions plus larges ne correspondant ni aux oxydes d'antimoine ni à ceux d'étain. Le diagramme ainsi obtenu peut s'interpréter comme celui donné par un antimoniate d'étain de même structure que l'antimoniate de zinc.

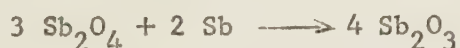
Pour prouver d'une manière indiscutable la formation des nouveaux oxydes mixtes d'étain et d'antimoine il faut doser l'alliage de départ par fluorescence X et l'oxygène fixé au cours de l'oxydation à la thermobalance, or les films minces utilisés pour la diffraction électronique n'excèdent pas un millier d'Å d'épaisseur avec une surface de quelques mm^2 , les techniques de dosage citées plus haut exigeraient des appareils très sensibles et poseraient un problème technique difficile à résoudre, néanmoins, il serait intéressant de poursuivre cette étude.

C O N C L U S I O N

D'après ces résultats, l'oxydation de l'antimoine aux basses températures conduit à l'oxyde Sb_2O_3 . Au point de vue thermodynamique cet oxyde n'est pas stable dans les conditions de température et de pression d'oxygène réalisées au cours de l'expérience. En effet d'après le diagramme d'équilibre on voit que la formation de Sb_2O_3 est favorisée mais celui-ci devrait s'oxyder en Sb_2O_4 puis en Sb_2O_5 . On pourrait penser que dans le domaine compris entre 300° et $400^\circ C$ la vitesse d'oxydation serait très lente et malgré une durée d'oxydation assez longue (72 h) je ne suis arrivé qu'au stade de l'oxyde Sb_2O_3 . La transformation de Sb_2O_3 en oxydes supérieurs se ferait plus tard. A la température de $500^\circ C$, la vitesse d'oxydation devient plus grande, autrement dit, l'oxydation est réglée uniquement par la vitesse de diffusion des ions soit d'antimoine soit d'oxygène, or cette vitesse dépend de l'état initial du métal soit sous forme de films minces soit à l'état massif, d'où la nécessité de considérer ces deux cas séparément :

1) - Dans le cas des films minces, l'antimoine s'oxyde d'abord entièrement en Sb_2O_3 . Ce sont les ions Sb^{3+} qui diffusent de l'intérieur du réseau cristallin pour se combiner avec les ions O^{2-} afin de former le trioxyde, quand toute la couche mince est transformée en Sb_2O_3 , l'apport d'oxygène continue à affluer à travers les porosités dans toute l'épaisseur de la couche. Pour pouvoir fixer une quantité supplémentaire d'oxygène, une partie des ions Sb^{3+} se transformerait en ions Sb^{5+} et on observe la formation de Sb_2O_4 , composé d'ions Sb^{3+} et Sb^{5+} . Ce processus continue alors jusqu'à la transformation complète de Sb_2O_4 en oxyde supérieur.

2) - Dans le cas d'un échantillon massif, les phénomènes sont sensiblement différents. Lorsqu'une surface clivée d'antimoine est exposée à l'air à la température de $500^\circ C$, une certaine quantité d'oxygène se fixe à la surface. Il y a transfert d'électrons du métal à l'oxygène et le champ ainsi créé est capable d'extraire les ions Sb^{3+} qui se combinent avec les ions O^{2-} pour former les germes d'oxyde Sb_2O_3 . Ces germes vont grossir jusqu'au recouvrement total de la surface du métal, à ce moment la face extérieure de la couche d'oxyde va s'oxyder en Sb_2O_4 . Pendant ce temps, il y a toujours une diffusion des ions Sb^{3+} venant du support à travers la première couche d'oxyde pour atteindre la face externe. Ces ions vont se combiner avec le tétr oxyde pour former le trioxyde Sb_2O_3 suivant la réaction :



On peut penser qu'au début de la réaction, la vitesse de diffusion des ions métalliques à travers la couche d'oxyde est très grande, ce qui interdit l'apparition d'une phase plus oxydée que Sb_2O_3 . La couche d'oxyde Sb_2O_3 va croître rapidement jusqu'au moment où son épaisseur devient suffisamment grande pour freiner la diffusion des ions Sb^{3+} , alors dans la couche superficielle, à l'interface oxyde-oxygène, les ions Sb^{3+} se transforment en ions Sb^{5+} pour compenser l'arrivée des ions d'oxygène, ce qui entraîne une oxydation plus poussée.

En résumé, dans le cas des couches minces, la vitesse d'oxydation est réglée par diffusion des ions d'oxygène et dans le cas d'un métal massif c'est surtout la diffusion des ions métalliques qui détermine la vitesse d'oxydation.

Au point de vue de l'orientation des produits de réaction formés, c'est surtout la couche d'oxyde Sb_2O_3 en contact avec la surface du métal qui présente des relations épitaxiales. Ceci nécessite l'existence soit d'une face monocristalline du support soit une orientation préférentielle du dépôt et une vitesse de réaction assez faible qui laisse au composé formé la possibilité de s'orienter. L'antimoine présente dans les deux cas, couche mince et face clivée, le plan (0001) parallèle à la surface, c'est le plan le plus dense de la structure. La coupe de son réseau polaire suivant ce plan représente un réseau hexagonal. L'oxyde Sb_2O_3 cubique formé a toujours l'axe $[111]$ parallèle à l'axe $[0001]$ de l'antimoine et la coupe de son réseau réciproque suivant $(111)^*$ est aussi un réseau hexagonal. Dans les deux cas, j'ai observé une croissance parallèle des deux réseaux hexagonaux :

$$(111) \text{ Sb}_2\text{O}_3 // (0001) \text{ Sb}$$

$$[11\bar{2}] \text{ Sb}_2\text{O}_3 // [10\bar{1}0] \text{ Sb}$$

L'oxydation de l'alliage SbSn amène, suivant les températures, à de nouveaux antimonates d'étain de structures inconnues. Cette étude mérite d'être poursuivie. Suivant les vitesses d'oxydation des éléments de base, la composition de l'alliage de la couche située à l'interface alliage-oxyde change en fonction de la durée d'oxydation, ce qui pose un problème pour le dosage final des éléments. On peut penser aussi que l'oxyde mixte formé est dispersé au sein d'une matrice composé soit d'oxyde d'antimoine soit d'oxyde d'étain, ce qui gênerait la séparation des différentes phases mettant en évidence la formation de l'antimoniate d'étain. En tout cas, j'ai mis en évidence la formation de deux phases nouvelles, un composé de structure cubique et un composé de structure quadratique qui semble isotype de l'antimoniate de zinc. D'après les résultats obtenus ; il est encourageant de poursuivre cette étude afin de déterminer la structure complète (formule chimique, maille élémentaire, position des atomes...) de ces oxydes mixtes.

P L A N C H E I

Fig 1 : Diffraction à haute résolution : Sb

I	1	d _{mes}	d _{cal}	p q r
mf	7,1	3,54	3,53	111
F	8,3	3,11	3,109	102
mf	11,5	2,241	2,248	014
TF	12,0	2,15	2,152	110
mf	13,8	1,87	1,878	006
F	14,5	1,78	1,77	022
f	16,5	1,564	1,555	204
f	18,2	1,416	1,416	116
mF	20,5	1,26	1,261	124
tf	21,7	1,189	1,1802	303
f	23,8	1,084	1,0829	119
f	25,25	1,022	1,0369	306
tf	26,5	0,975	0,9713	314
f	27,5	0,938	0,934	226
tf	29,1	0,887	0,885	044
f	30,5	0,846	-	-
f	31,6	0,817	-	-

Fig 2 : Diffraction à haute résolution
Film Sb oxydé à la T° de 300°C, pendant 4 h

I	1	d _{mes}	d _{cal} Sb ₂ O ₃ cub.	p q r	d _{cal} Sb	p q r
mf	4,0	6,45	6,44	111		
m	7,3	3,54			3,538	011
TF	8,1	3,22	3,218	222		
mf	9,25	2,79	2,788	400		
m	10,1	2,56	2,559	331		
tf	11,35	2,27	2,276	422		
F	12,0	2,15			2,152	110
mF	13,1	1,97	1,972	440		
m	13,7	1,883	1,885	531		
F	14,5	1,78			1,77	022
m	15,25	1,691	1,698	335		
m	16,0	1,612	1,611	444		
mF	16,5	1,563	1,562	711		
F	18,85	1,368	1,363	733		
tf	20,2	1,277	1,279	662		
mF	20,7	1,246	1,247	840		
tf	21,5	1,200			1,1955	215
f	21,8	1,1835			1,1802	303
mf	24,0	1,075			1,0768	220
tf	24,9	1,0361			1,0369	360
m	25,3	1,0197			1,0177	132
m	26,5	0,9736			0,9713	314
mf	27,5	0,9381			0,9343	226
m	28,0	0,9214			0,9201	402
f	29,6	0,8716			0,8704	317
mf	30,5	0,8459				
f	31,6	0,8164				
tf	32,1	0,8037				
f	34,5	0,7478				
f	35,7	0,7227				

Fig 3 : Microdiffraction

Film Sb oxydé à la T° de 300°C, pendant 4 h

I	1	d _{mes}	d _{cal} Sb ₂ O ₃ cub.	p q r
F	5,75	6,45	6,44	111
TF	11,5	3,22	3,218	222
MF	13,3	2,79	2,788	400
m	14,5	2,559	2,559	331
m	16,35	2,270	2,276	422
m	17,3	2,144	2,145	511
F	18,8	1,974	1,972	440
f	20,0	1,855	1,855	531
m	22,1	1,680	1,681	622
f	23,0	1,612	1,611	444
m	23,8	1,560	1,562	711
m	27,2	1,365	1,363	733
m	29,0	1,280	1,279	662
f	30,2	1,228	1,224	911
f	32,5	1,140	1,1384	844
mf	34,6	1,072	1,073	10.2.2.
mf	40,0	0,928	0,929	12.0.0.

Fig 4 : Diffraction à haute résolution
Film Sb oxydé à la T° de 300°C, pendant 8 h

I	1	d _{mes}	d _{cal} Sb	p q r	d _{cal} Sb ₂ O ₃ cub.	p q r
mF	4,0	6,45			6,44	111
TF	8,0	3,22			3,218	222
mf	9,25	2,79			2,788	400
mF	10,1	2,554			2,559	331
tf	11,3	2,280			2,276	422
F	12,0	2,150	2,152	110		
m	13,1	1,970			1,972	440
mF	13,7	1,884			1,885	531
F	14,55	1,772	1,770	022		
mf	15,3	1,686			1,681	622
tf	16,0	1,611			1,611	444
m	16,5	1,564			1,562	711
F	18,8	1,370	1,368	212	1,363	733
tf	20,2	1,277			1,279	662
mF	20,45	1,262	1,261	124		
mF	20,6	1,252	1,252	009		
mf	21,5	1,200	1,1955	215		
mf	21,75	1,1865	1,1802	303		
tf	22,7	1,137			1,1384	844
m	24,0	1,075			1,0732	10.2.2.
tf	24,8	1,040			1,0402	953
m	25,3	1,020	1,0177	132		
m	26,5	0,974			0,9744	11.3.1.
m	28,0	0,922	0,9201	402		
f	29,1	0,886	0,8853	044		
mf	30,5	0,846			0,8406	12.4.4.
m	31,6	0,816			0,8151	13.3.3.
tf	32,2	0,794			0,7986	13.5.1.
f	34,0	0,759				
tf	35,9	0,719				

Fig 5 : Microdiffraction Film Sb oxydé à la T° de 300°C, pendant 8 h

I	l	d _{mes}	d _{cal} Sb	p q r	d _{cal} Sb ₂ O ₃ cub.	p q r
m	5,85	6,44			6,44	111
F	11,7	3,218			3,218	222
mf	13,5	2,788			2,788	400
m	14,7	2,560			2,559	331
f	16,6	2,270			2,276	422
TF	17,5	2,150	2,152	110		
F	19,1	1,971			1,972	440
f	20,0	1,880			1,885	531
f	22,2	1,696			1,681	622
m	24,0	1,569			1,562	711
F	27,5	1,370	1,368	212		
F	30,25	1,244	1,243	300		
mF	35,0	1,076	1,0768	220		
m	36,6	1,028	1,0369 ?	306		
mf	38,75	0,9716	0,9713	314		
mF	41,0	0,9183			0,9196	11.5.1.
m	44,6	0,8441			0,8406	12.4.4.
m	46,4	0,8114			0,8151	13.3.3.

Fig 6 : Microdiffraction - Film Sb oxydé à la T° de 300°C, pendant 72 h

I	l	d _{mes}	d _{cal} Sb ₂ O ₃	p q r
mF	5,9	6,44	6,44	111
TF	11,8	3,22	3,218	222
F	13,6	2,79	2,788	400
m	14,85	2,56	2,559	331
f	17,7	2,144	2,145	511
mF	19,3	1,970	1,972	440
mf	20,5	1,853	1,855	244
m	22,6	1,680	1,681	622
f	24,2	1,570	1,562	711
m	29,5	1,290	1,279	662
mf	35,0	1,085	1,0782	951

P L A N C H E II

Fig 1 : Microdiffraction - Film Sb oxydé à la T° de 400°C, pendant 2 h

I	l	d _{mes}	d _{cal} Sb	p q r	d _{cal} Sb ₂ O ₃ cub.	p q r
mF	5,9	6,45			6,44	111
mf	9,6	3,96			3,938	220
TF	11,8	3,22			3,218	222
m	13,65	2,782			2,788	400
mf	14,85	2,560			2,559	331
m	16,75	2,27			2,276	422
F	17,7	2,15	2,152	110		
TF	19,3	1,970			1,972	440
F	22,6	1,680			1,681	622
mf	23,6	1,61			1,611	444
f	24,3	1,565			1,562	711
mF	27,8	1,367	1,368	212		
mF	28,8	1,320	1,318	108		
f	30,5	1,246	1,246	300		
m	33,5	1,135			1,1384	844
f	38,5	0,985			0,9859	880

Fig 2 : Diffraction à haute résolution
Film Sb oxydé à la T° de 400°C, pendant 4 h

I	l	d _{mes}	d _{cal} Sb ₂ O ₃ cub.	p q r
f	4,00	6,45	6,44	111
tf	6,55	3,94	3,938	220
m	8,1	3,22	3,218	222
mf.	9,25	2,79	2,788	400
mF	10,1	2,55	2,559	331
m	11,35	2,27	2,276	422
TF	13,1	1,971	1,972	440
mf	13,7	1,880	1,885	531
F	15,35	1,680	1,681	622
tf	16,0	1,612	1,611	444
F	16,5	1,563	1,562	711
tf	17,8	1,450	1,452	731
F	18,9	1,362	1,363	733
mF	20,2	1,277	1,279	662
m	20,6	1,25	1,247	840
tf	21,0	1,225	1,224	911
mF	22,7	1,136	1,384	844
tf	23,9	1,078	1,0783	951
f	24,8	1,040	1,0402	953
tf	26,2	0,986	0,9858	880
tf	26,5	0,975	0,9744	11.3.1.

Fig 3 : Microdiffraction - Film Sb oxydé à la T° de 400°C, pendant 8 h

I	l	d _{mes}	d _{cal} Sb ₂ O ₃ cub.	p q r
tf	5,8	6,44	6,44	111
mf	9,46	3,94	2,938	220
mF	11,6	3,22	3,218	222
f	14,6	2,55	2,559	331
mF	16,4	2,27	2,276	422
TF	18,9	1,97	1,972	440
m	22,2	1,681	1,681	622
f	23,9	1,56	1,562	711
m	29,1	1,28	1,279	662
mF	32,8	1,137	1,1384	844

Fig 4 : Microdiffraction - Film Sb oxydé à la T° de 500°C, pendant 5 mn

I	l	d _{mes}	d _{cal} Sb ₂ O ₃ cub.	p q r
F	4,38	6,44	6,44	111
f	7,15	3,94	3,938	220
TF	8,75	3,22	3,218	222
mf	10,1	2,79	2,788	400
F	11,05	2,55	2,559	331
f	12,42	2,27	2,276	422
mF	13,15	2,142	2,145	511
F	14,3	1,972	1,972	440
f	14,95	1,885	1,885	531
m	16,8	1,68	1,681	622
f	17,5	1,61	1,611	444
f	18,1	1,561	1,562	711
f	20,7	1,362	1,363	733

Fig.5 : Microdiffraction - Film Sb oxydé à la t° de 500°C pendant 10 mn

I	l	d _{mes}	d _{cal} Sb ₂ O ₄	p q r
tf	4,80	5,88	5,90	002
TF	9,2	3,07	3,07	112
F	15,2	1,855	1,86	204
F	17,9	1,57	-	-
f	25,0	1,128	-	-

Fig.6 : Film Sb oxydé à la t° de 500°C pendant 2 h

I	l	d _{mes}	p q r	$\frac{p^2 + q^2}{+ r^2}$
F	22,2	6,05	111	3
TF	42,3	3,16	311	11
F	44,3	3,03	222	12
mF	51,2	2,62	400	16
mf	63,0	2,13	422	24
f	66,5	2,02	333	27
F	72,5	1,85	440	32
m	75,8	1,77	531	35
tf	81,0	1,652	620	40
F	85,0	1,58	622	44
mf	91,5	1,466	551	51
mf	98,3	1,364	553	59
tf	103,0	1,305	800	64
tf	108,7	1,234	660	72
f	112,0	1,20	662	76
f	114,7	1,17	840	80
f	125,4	1,07	844	96

P L A N C H E III

Fig.1 : Film Sb oxydé à la t° de 300°C pendant 72 h (air sec)

I	l	d _{mes}	d _{cal} Sb	p q r	d _{cal} Sb ₂ O ₃	p q r
m	15,3	6,43			6,44	111
ttf	25,0	3,93			3,938	220
tf	27,8	3,54	3,538	011		
F	30,6	3,218			3,218	222
mF	35,3	2,79			2,788	400
m	38,4	2,56			2,559	331
m	43,8	2,246	2,248	014		
TF	45,6	2,156	2,152	110		
F	49,8	1,975			1,972	440
f	52,5	1,874	1,878	006		
mF	55,5	1,773	1,770	022		
m	58,5	1,682			1,681	622
m	63,0	1,562			1,562	711
tf	70,0	1,4057			1,394	800
mF	72,0	1,366	1,368	212		
f	74,6	1,319	1,318	108		
m	76,7	1,283			1,279	662
mF	79,0	1,245	1,243	300		
f large	83,5	1,1784			1,1694	931
m	91,1	1,0801	1,0829	119		
m	96,5	1,0197	1,0177	132		
f	101,0	0,9742			0,9744	11.3.1.
f	104,0	0,9461			0,9457	11.3.3.
mf	111,0	0,8865	0,8853	044		
mf	116,0	0,8482			0,8505	10.6.6.
mf	121,0	0,8132			0,8151	13.3.3.
tf	132,5	0,7426	-	-	-	-
tf	137,1	0,7177	-	-	-	-
tf	141,0	0,6979	-	-	-	-
tf	151,0	0,6516	-	-	-	-
ttf	161,5	0,6092	-	-	-	-
tf	164,8	0,5970	-	-	-	-

P L A N C H E V

Fig.3 : Oxydation à la t° de 300°C, pendant 3 h.

I	1	d _{mes}	d _{cal} Sb ₂ O ₃	p q r	d _{cal} Sb	p q r
f	17,5	6,44	6,44	111		
mf	28,7	3,93	3,93	220		
mF	35,0	3,22	3,218	222		
mF	44,2	2,55	2,559	331		
m	49,5	2,27	2,276	422		
f	52,5	2,14	2,145	511		
TF	57,2	1,97	1,972	440		
mf	60,0	1,877			1,878	006
mF	67,0	1,68	1,681	622		
mf	70,2	1,605	1,611	444		
m	72,0	1,563	1,562	711		
f	82,5	1,365	1,363	733		
mf	85,7	1,314			1,318	108
m	88,0	1,26			1,261	124
mf	90,5	1,244	1,247	840		
mf	99,5	1,13	1,1384	844		

P L A N C H E VII

Fig. 4 : Oxydation à la t° de 500°C, pendant 1 h.

I	l^{mm} (rayon)	d_{mes}	d_{phase} pyrochlore. $a = 10,47 \text{ \AA}$	p q r	$d_{Sb_2O_3^{cub}}$	p q r
F	18,3	3,16	3,16	311		
F	19,0	3,04	3,02	222		
m	21,1	2,74				
f	22,5	2,56			2,559	331
f	25,0	2,31				
f	26,55	2,18			2,145	511
m	28,5	2,025	2,02	333		
mf	30,4	1,90			1,972	440
f	31,55	1,835	1,84	440		
mF	32,7	1,766	1,77	531		
mf	35,0	1,65	1,652	520		
m	36,5	1,58	1,58	622		
f	38,0	1,52				
m	39,6	1,46	1,466	551		
f	41,3	1,40			1,394	8.0.0.
f	42,8	1,35			1,363	7.3.3.
tf	44,0	1,31	1,305	800		
m	45,5	1,27			1,279	662
tf	47,5	1,215				
mf	48,0	1,203	1,20	662		
mf	51,0	1,132			1,1384	8.4.4.
mf	53,9	1,072	1,07	844	1,0732	10.2.2.
f	57,0	1,014				
tf	60,5	0,955				
ttf	63,0	0,917			0,9196	11.5.1.
tf	67,5	0,855			0,8527	13.3.1.
tf	71,2	0,810			0,8151	13.3.3.
tf large	74,5	0,775				
tf	79,3	0,728				
tf	82,5	0,700				
tf	86,0	0,672				
ttf	88,6	0,652				

Fig.5 : Oxydation à la t° de 500°C pendant $\frac{1}{2}\text{h}$

I	l	d_{mes}	d_{phase} pyrochlore	p q r
TF	36,5	3,16	3,16	311
F	38,2	3,02	3,02	222
mF	44,0	2,63	2,62	400
f	57,9	1,995	2,014	333
F	62,6	1,845	1,85	440
f	65,7	1,758	1,745	442
mF	73,5	1,57	1,58	622
f	79,4	1,455	1,466	551
mf	85,2	1,355	1,362	553
tf	88,5	1,305	1,31	800
f	97,0	1,19	1,200	662
tf	115,0	1,10	1,097	931
tf	127,5	0,905	-	-
ttf	130,6	0,884	-	-

Fig.6 : Oxydation à la t° de 500°C pendant $\frac{1}{4}\text{h}$: coupe suivant $(\bar{1}2\bar{1})^*$ de Sb_2O_3 cubique.

P L A N C H E VIII

Fig.3 : Oxydation de l'alliage SbSn à la t° de 250°C pendant 48 h.

I	l^{mm}	d_{mes}	$p^2+q^2+r^2$	p q r
m	17,5	8,00	2	110
mF	30,3	4,62	6	211
m	35,0	4,00	8	220
TF	46,3	3,02	14	321
F	52,5	2,67	18	330
mf	60,6	2,31	24	422
mf	63,1	2,22	26	431
f	70,0	2,00	32	440
m	76,3	1,835	38	532
F	80,2	1,745	42	541
f	87,5	1,60	50	550
m	92,6	1,512	56	642
f	97,5	1,436	62	651
f	105,0	1,332	72	660
mf	106,5	1,315	74	743
mf	109,3	1,280	78	752
m	122,5	1,142	98	853,770
f	128,7	1,088	104	862
mf	136,8	1,015	122	954
f	139,0	1,008	126	963
f	140,0	1,000	128	880
f	143,1	0,978	134	972
f	149,6	0,935	146	981
f	151,7	0,923	150	10.5.5.
f	152,6	0,9175	152	10.6.4.
tf	155,6	0,900	158	10.7.3.
tf	157,5	0,889	162	9.9.0.

Fig.4 : Oxydation à la t° de 500°C pendant 10 mn.

I	d _{mes}	Sb Sn	Oxyde mixte	p q r
1 TF	3,41	3,06	3,41	200
2 f	3,09			
3 m	2,67		2,67	002
4 f	2,38	2,16	2,38	220
5 f	2,16			
6 mF	1,775		1,775	222
7 tf	1,690		1,690	400

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - La diffraction électronique - Méthode pour la détermination des paramètres et du groupe de symétrie - Professeur P. MICHEL - Faculté des Sciences Lyon
- Traité de microscopie électronique par Claude MAGNAN
- (2) - JETTE et FOOTE - J. Chem. Phys. 3 - 605 - 1935
- (3) - BUERGER et HENDRICKS - J. Chem. Phys. 5 - 600 - 1937
- (4) - PARRAVANA - Chimica e industria Italia 20 - 1 - 1938
- (5) - ROBERTS et FENWICK - J. Ann. Chem. Soc 50 - 2125 - 1928
- (6) - SERRA Z. KRIST - 91 - 371 - 1935 Studi Sæsar 13 - 543 - 1935
- (7) - SIMON et THALER Z. anorg. Chem. 161 - 117 - 1927 ; 162 - 253 - 1927
- (8) - DIHLSTRÖM Z. anorg. Chem. 235 - 153 - 1937 ; 239 - 57 - 1938
- (9) - BERZELIUS - Ann. Chim. Phys. [1] 86 - 225 - 1813
- (10) - NATTA et BACCAREDDA Z. KRIST 85 - 271 - 1933
- (11) - SIMON et THALER Z. anorg. Chem. 161 - 117 - 1927 ; 162 - 253 - 1927
- (12) - P. MICHEL - Thèse doctorat
- (13) - VITALIANO et MASON - Am. Min. 37, 982 - 99 (1952)
- (14) - MIYAKE SHIZNO - Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 34, 565 83 (1938)
- (15) - THOMSON G.P. J. Inst. Metals 69, 191 - 9 (1943) paper n° 940
- (16) - GERMER L.H. Phys. rev. 56, 58 - 71 (1939)
- °
- ° °

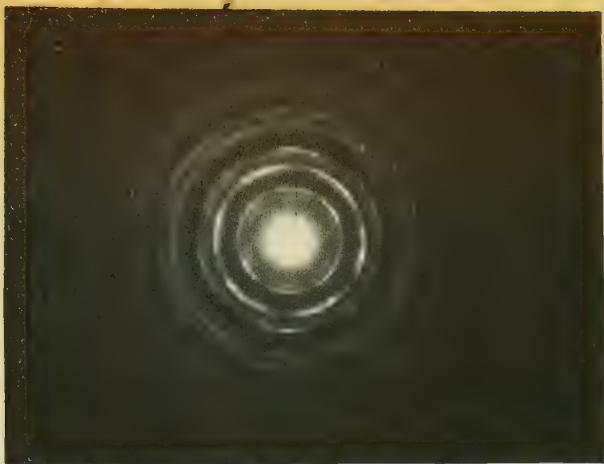


Fig 1. Sb

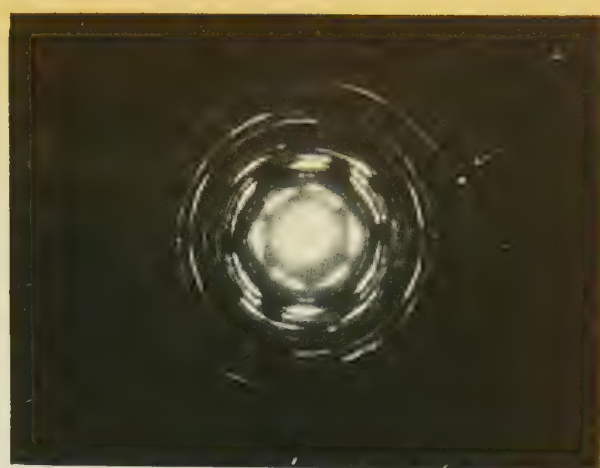


Fig 2. 300° - 4^h

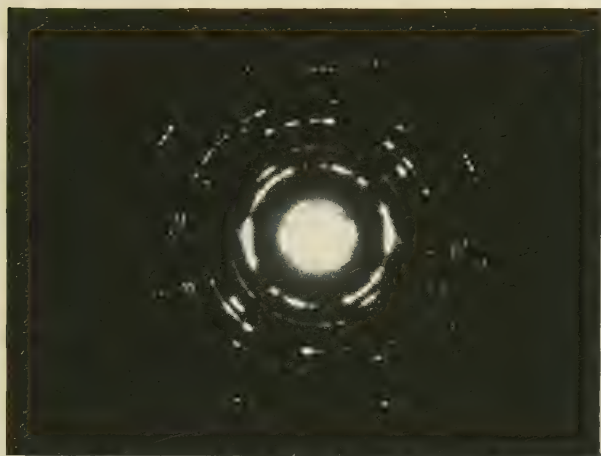


Fig 3. 300° - 4^h

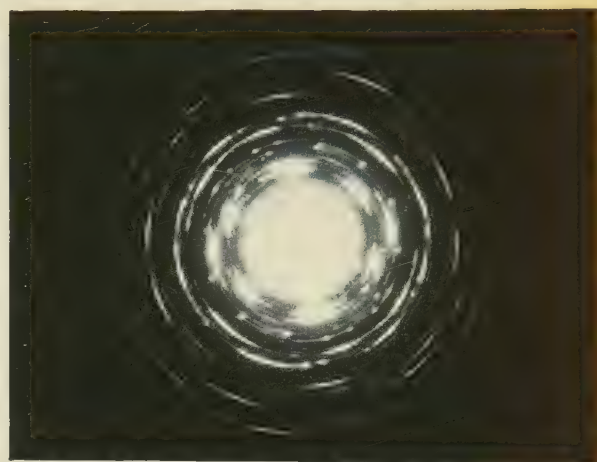


Fig 4. 300° - 8^h

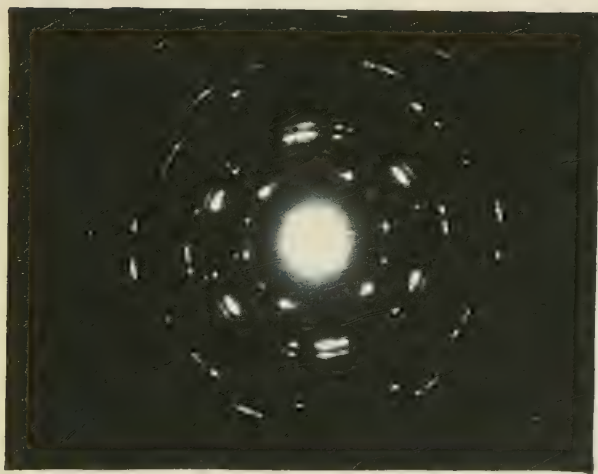


Fig 5. 300° - 8^h



Fig 6. 300° - 72^h

PLANCHE I

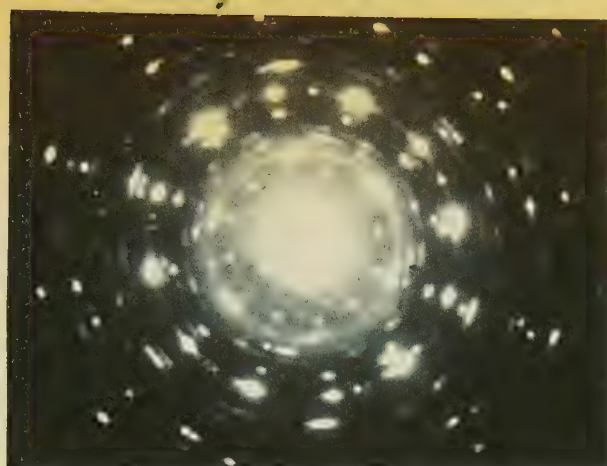


Figure 1 - 400° 2 h

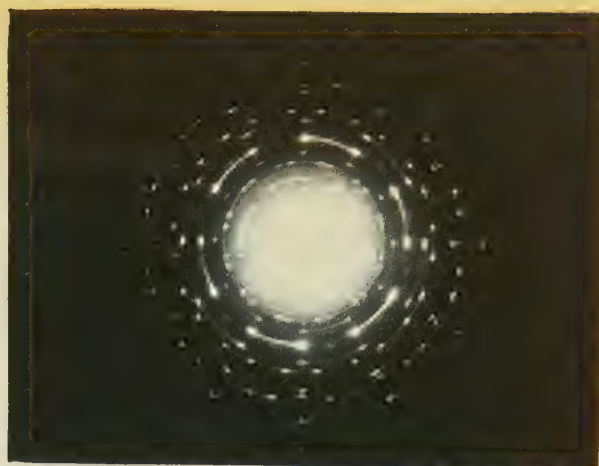


Figure 2 - 400° 4 h

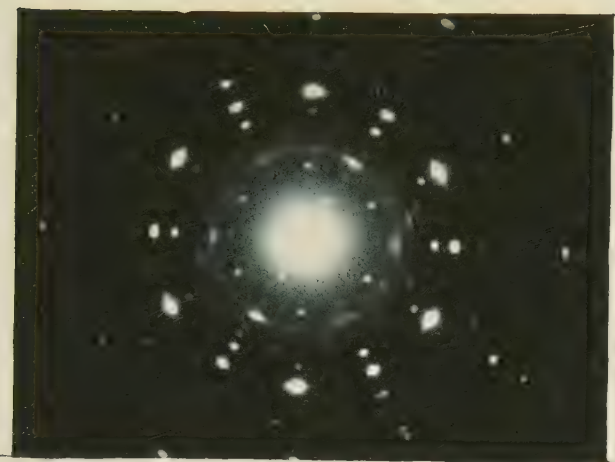


Figure 3 - 400° 8 h

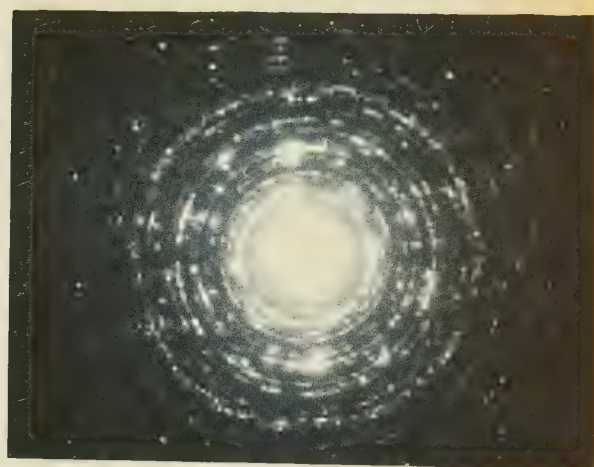


Figure 4 - 500° 5 min.



Figure 5 - 500° 10 min.



Figure 6 - 500° 2 h



Fig 1. Oxydation à 300° . 72^h (air sec)

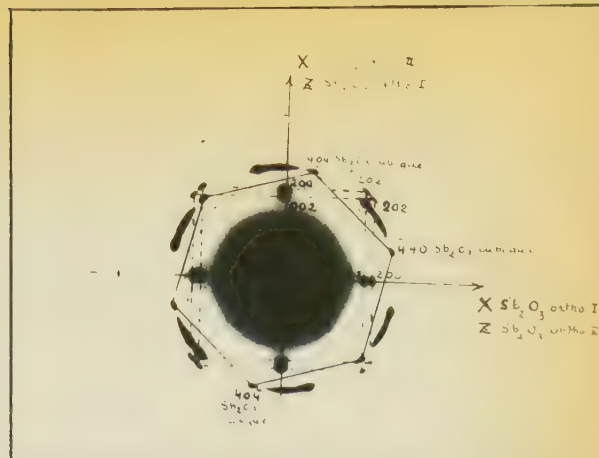


Fig 2. Oxydation à 300° . 72^h (air humide)

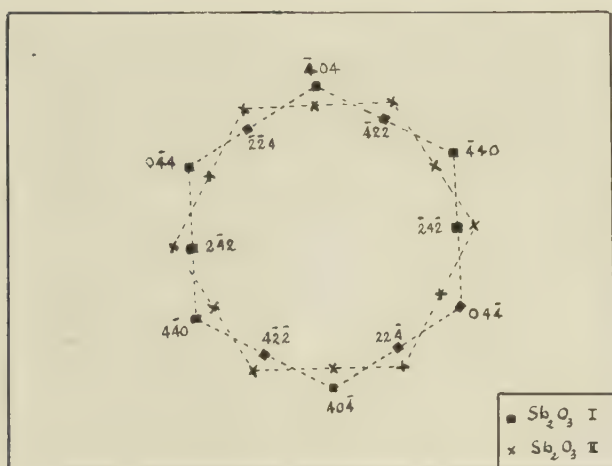


Fig 3. Oxydation à 400° . 2^h

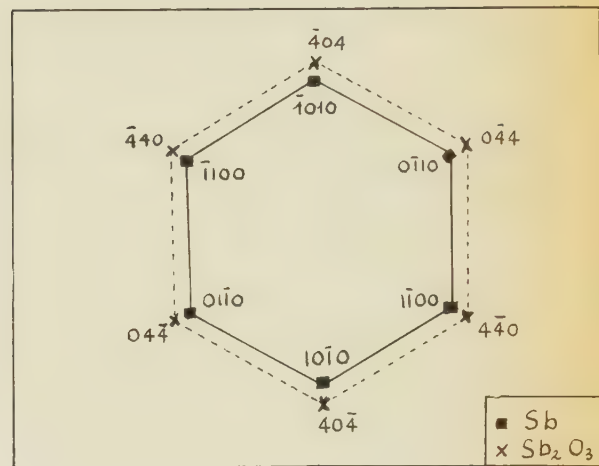


Fig 4. Oxydation à 300° . 8^h

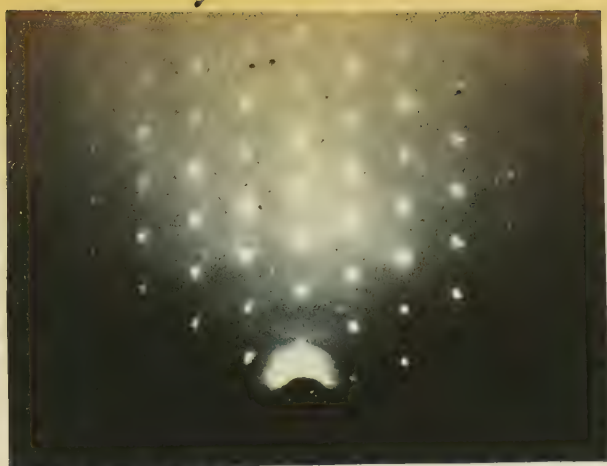


Fig 1. Coupe suivant $(030)^*$ de Sb

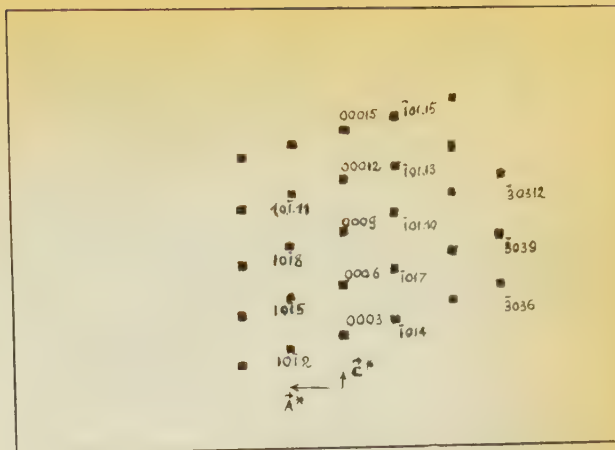


Fig 2. Coupe suivant $(030)^*$ de Sb

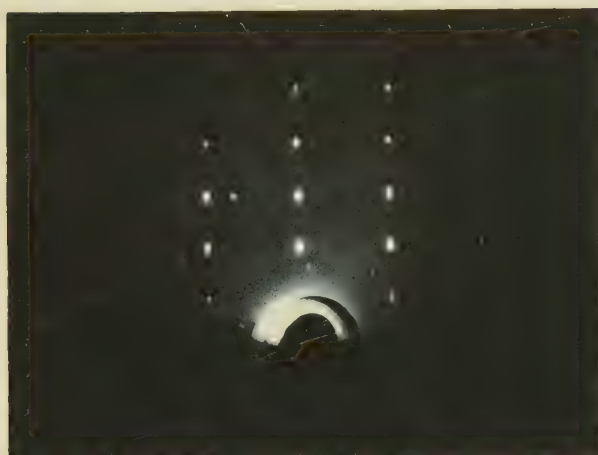


Fig 3. Coupe suivant $(\bar{3}30)^*$ de Sb

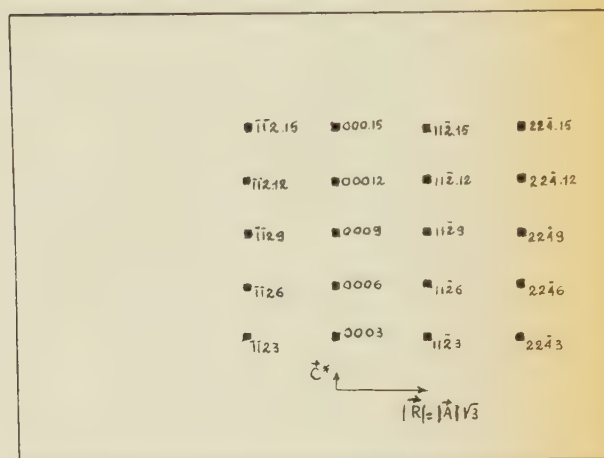


Fig 4. Coupe suivant $(\bar{3}30)^*$ de Sb

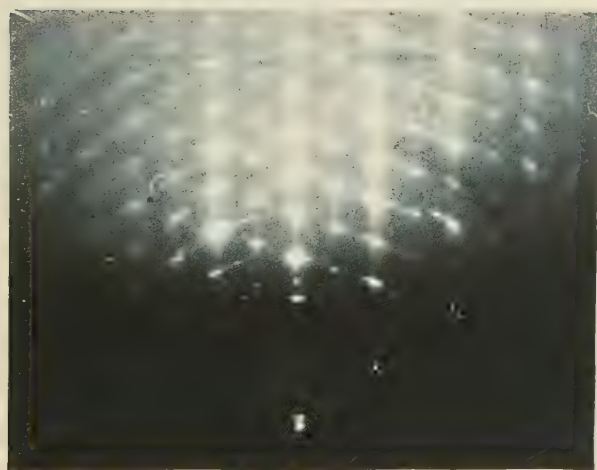


Fig 5. Coupe suivant $(\bar{2}20)^*$ de Sb_2O_3 cubique

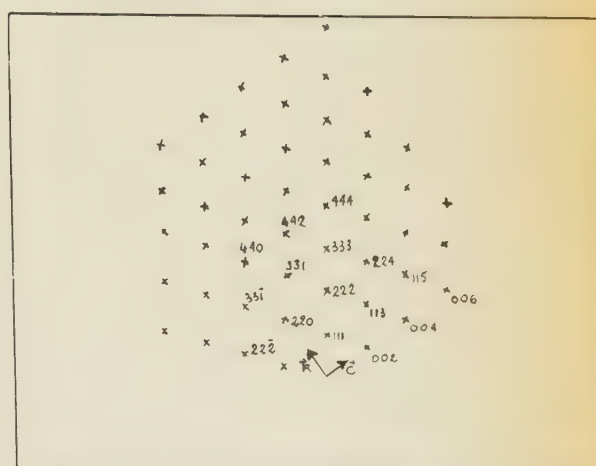


Fig 6. Coupe suivant $(\bar{2}20)^*$ de Sb_2O_3 cubique



Fig 1. Film mince Sb oxydé 600° - 5 min

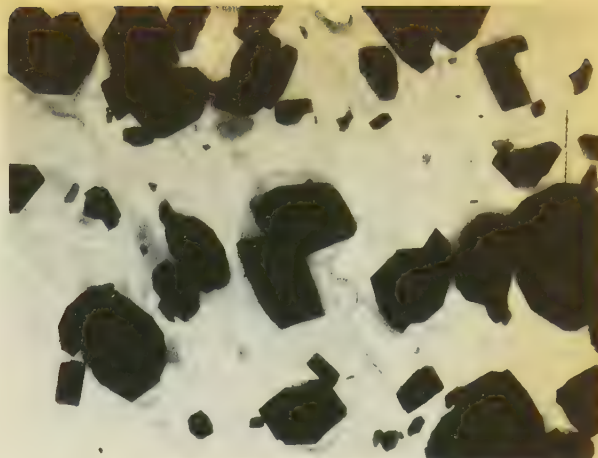


Fig 2. Cristaux de Sb_2O_3 . $G = 8000 \times$



Fig 3. Coupe suivant $(111)^*$ de Sb_2O_3 cubique

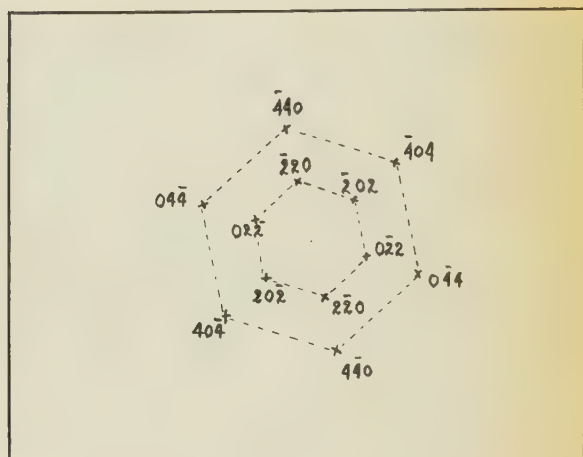


Fig 4. Coupe suivant $(111)^*$ de Sb_2O_3 cubique



Fig 5. Face clivée d'Sb. Oxydation 300° - 16h

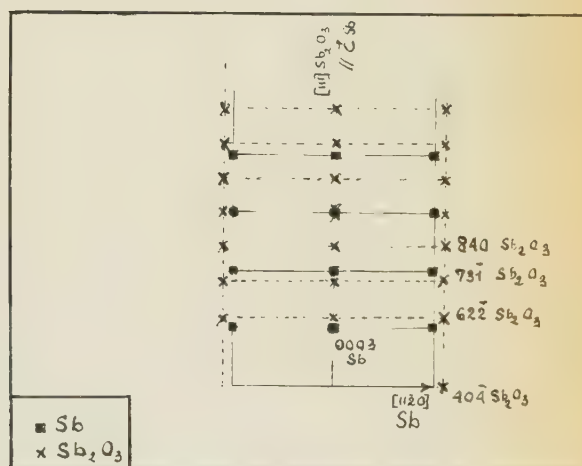


Fig 6. 1) Coupe suivant $(\bar{3}30)^*$ de Sb (trait plein)
2) Coupe suivant $(\bar{3}21)^*$ de Sb_2O_3 cubique (trait pointillé)



Fig 1. Coupe suivant $(4\bar{4}0)$ de Sb_2O_3 cub.

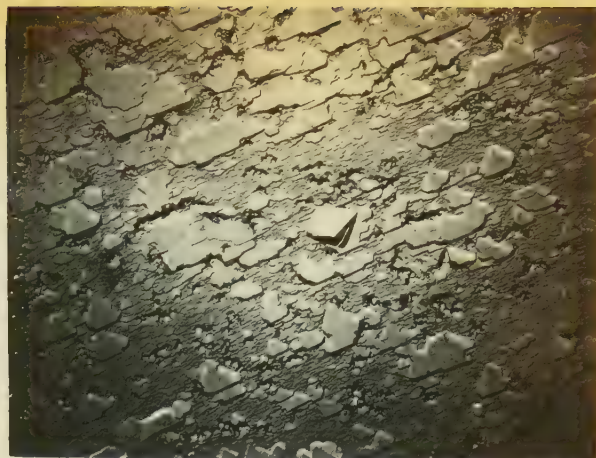


Fig 2. Cristaux de Sb_2O_3 cubique
 $G = 5500 \times$

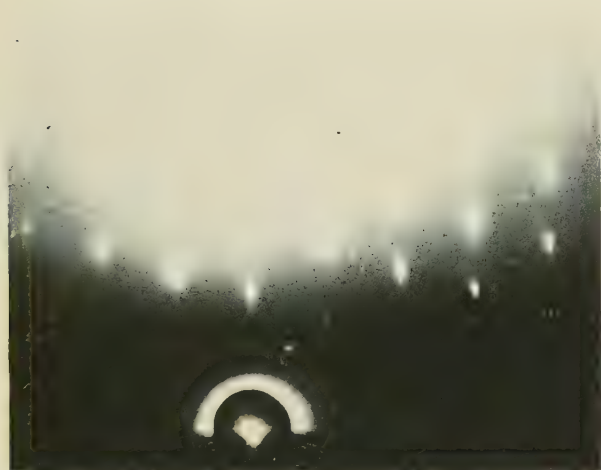


Fig 3. Coupe suivant $(030)^*$ de Sb

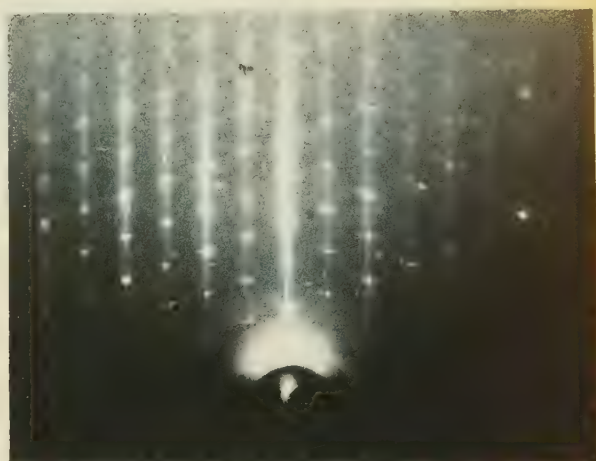


Fig 4. Coupe suivant $(\bar{4}40)$ de Sb_2O_3

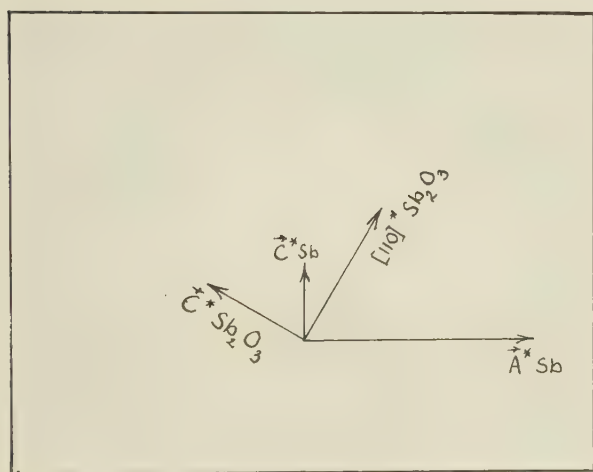


Fig 5

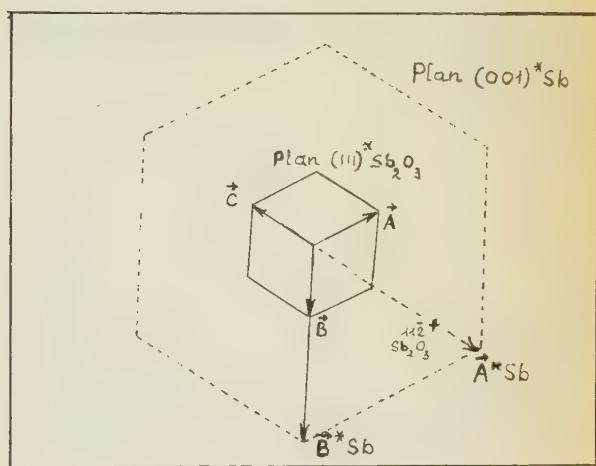


Fig 6

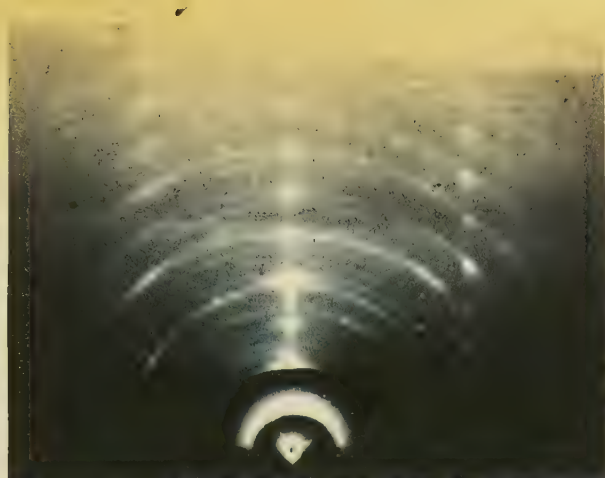


Fig 1. Coupe suivant $(\bar{3}5\bar{2})^*$ de Sb_2O_3

$\times 777$	$\times 1282$
$\times 666$	$\times 1171$
$\times 555$	$\times 1060$
$\times 444$	$\times 951$
$\times 333$	$\times 842$
$\times 222$	$\times 733$
$\times 111$	$\times 624$
$\times 000$	$\times 515$

Fig 2. Coupe suivant $(\bar{4}.5.\bar{1})^*$ de Sb_2O_3

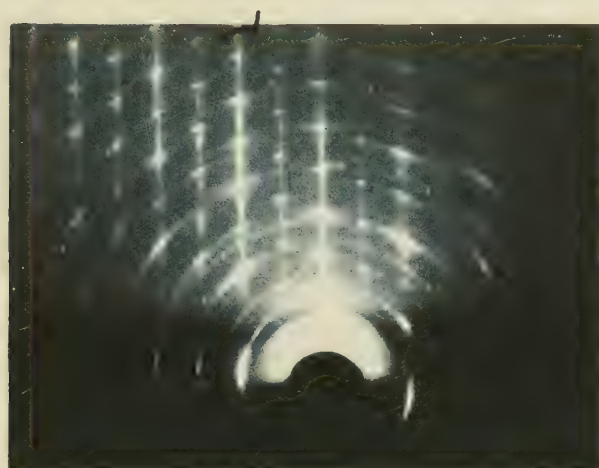


Fig 3. Coupe suivant $(\bar{4}40)^*$ de Sb_2O_3

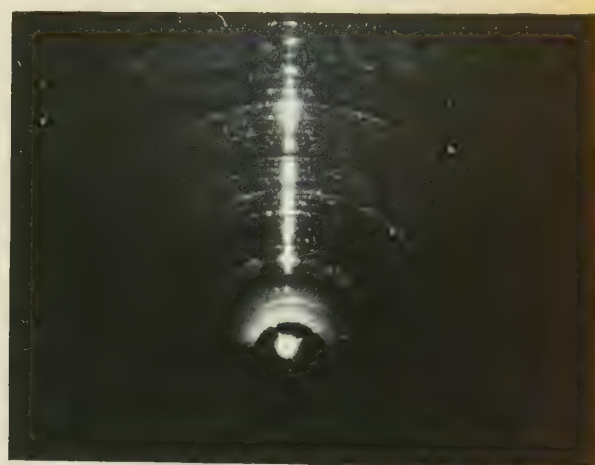


Fig 4. Oxydation $500^\circ - 1^h$

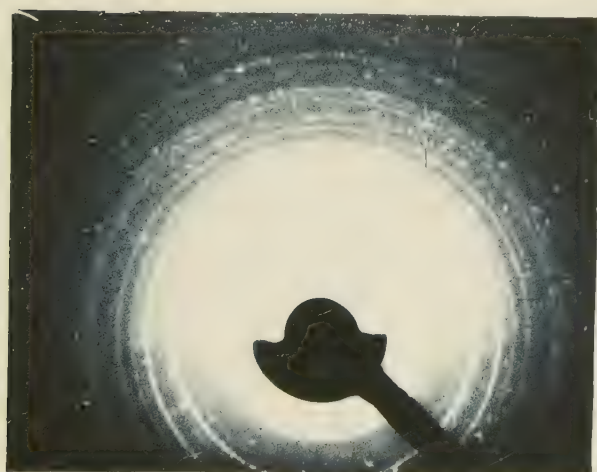


Fig 5. Oxydation $500^\circ - \frac{1}{2}^h$



Fig 6. Oxydation $500^\circ - \frac{1}{4}^h$
Coupe suivant $(\bar{1}2\bar{1})^*$ de Sb_2O_3 cubique

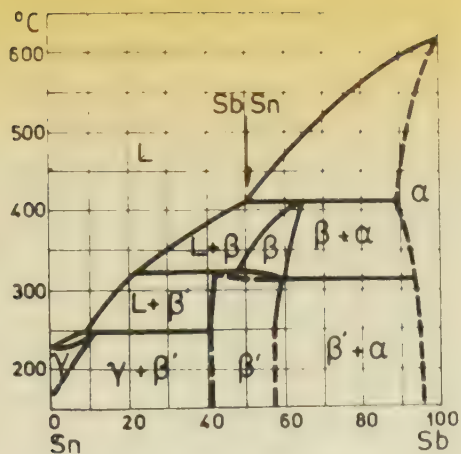


Fig. 1. Diagramme d'équilibre

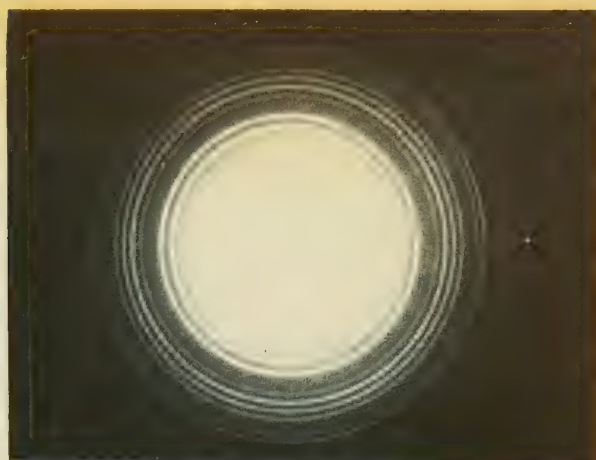


Fig. 2. Alliage Sb-Sn (52,4% at Sb)



Fig. 3. Oxydation à 250°C - 48h

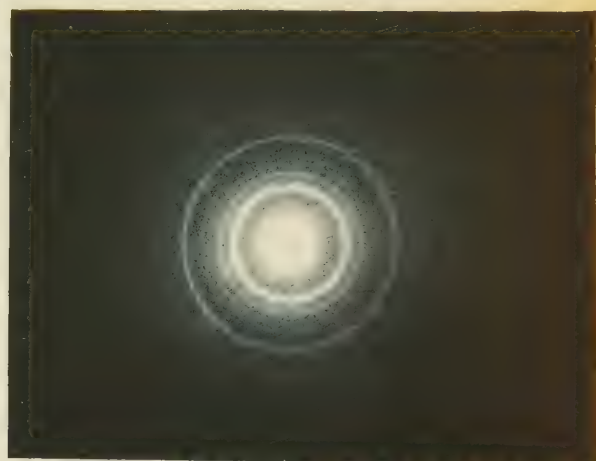


Fig. 4. Oxydation à 500°C - 10 min

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

" Analyse des éléments légers par Spectrométrie
du rayonnement X ".

Vu :
Les Membres du Jury,

Vu et approuvé :
le Doyen de la Faculté des Sciences,

MM. PRETTRE, Président
P. MICHEL
PERNOUX
GOLDSZTAUB } Examineurs

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 11 mars 1966

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

